EIN BEITRAG ZUR MAGNETISCHEN STRUKTUR DER NICKEL-ZINK-FERRIT MISCHREIHE

Erich A. Sobotta

1962

Ein Beitrag zur magnetischen Struktur der Nickel-Zink-Ferrit Mischreihe

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt

von

Erich A. Sobotta

aus

Ulm/Donau

November 1962

1. Berichterstatter: Professor Dr.Dr. h.c. G.-M. Schwab

2. Berichterstatter: Professor Dr. W. Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 12. 1962

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1960 bis August 1962 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab

bin ich für das Entgegenkommen, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können und für sein förderndes Interesse daran zutiefst verpflichtet.

Herrn Dr. J. Voitländer gilt mein aufrichtiger Dank. Seine wissenschaftlichen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit waren mir von großem Nutzen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0087

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	5
B. Theoretische Grundlagen	7
I. Struktur der Spinelle	7
II. Materie im Magnetfeld	12
III. Theorie des Ferrimagnetismus	15
C. Experimenteller Teil	30
I. Herstellung der Ferrite	30
II. Bestimmung der Dichte und Porosität	32
III. Chemische Analysen	33
IV. Magnetische Waage	35
1. Meßprinzip	36
2. Beschreibung der Apparatur	38
3. Meßvorgang	40
4. Beispiel	42
5. Fehlerbetrachtung	43
V. Magnetische Messungen	44
D. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse	48
I. Allgemeine Gesichtspunkte	48
II. Deutung mit Hilfe des Ansatzes von Gilleo	51
III. Abweichungen davon und deren Klärung	53
IV. Diskontinuität der σ -T-Kurven	56
E. Zusammenfassung	58
F. Literaturverzeichnis	60

A. Einleitung und Problemstellung

Mit der technischen Entwicklung der letzten fünfzehn Jahre erlangte ein magnetischer Werkstoff, der Ferrit, besonderes wissenschaftliches Interesse. Ausgehend von SNOEK's Arbeit (1), in der über die Entwicklung neuer ferromagnetischer Materialien berichtet wurde, begann eine stürmische Periode der Forschung, einmal um besondere Eigenschaften dieses so ausgezeichnet in der Hochfrequenztechnik verwendbaren Materials zu züchten, zum anderen aber, um wissenschaftliche Einblicke in das Gefüge der Stoffe zu erhalten. Denn gerade beim Ferrit hat man in den elektrischen und magnetischen Eigenschaften Ansatzpunkte, um Aussagen über den Aufbau machen zu können. Damit erhält man Hinweise über allgemeine Ordnungsprinzipien bei keramischen Stoffen.

Als erstem gelang es NEEL (2) 1948, das Verhalten der Ferrite theoretisch zu erklären. Er gab mit der später nach ihm benannten Theorie des Ferrimagnetismus, die auch heute noch weitgehend ihre Gültigkeit besitzt, neue Impulse für eine gezielte Untersuchung des gesamten Fragengebietes. Als Ursache für die Erscheinung des Ferrimagnetismus ist - ebenso wie für die des Ferro- und die des Antiferromagnetismus - die starke gegenseitige Kopplung der den Stoff aufbauenden Bestandteile anzusehen. Daraus aber ist bereits verständlich, daß der Ferrit darunter nur ein Spezialfall ist. Bei den weiteren Untersuchungen wurden dann auch andere ferrimagnetische Materialien gefunden, die vom Bauprinzip der Ferrite abweichen.

Für die elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Ferrimagnetika ist die Anordnung der Übergangsmetallionen im Kristallverband von Bedeutung. Von Anfang an fanden vornehmlich Ferrite Interesse, bei denen ein Teil der magnetischen Ionen durch unmagnetische ersetzt ist. Dies liegt begründet in der Tatsache, daß es auf diese Weise möglich sein muß, differenzierende Aussagen über die Wechselwirkungen der im Kristallgitter verschiedenartig angeordneten Ionen untereinander zu erhalten.

Bereits in einer früheren Arbeit versuchte PROTSCHKA (60) an diesem Institut durch Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen

Ferriten und Chromiten Aussagen über die Valenzwechselwirkungen von Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufen zu machen und durch Elektronenresonanzmessungen an denselben Proben mit Hilfe der Linienbreite und der g-Faktoren Rückschlüsse auf die im Gitter fehlgeordneten Metallionen zu ziehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe magnetischer Messungen die Mischreihe aus Nickel- und Zinkferrit methodisch zu untersuchen. In den beiden Komponenten haben wir die Grenzfälle der möglichen Kationenverteilung vor uns zusammen mit einer klaren Trennung der möglichen Beziehungen untereinander. Somit erhebt sich die Frage, wie die Art und der Umfang der Wechselwirkungen eine Ordnung schaffen, und welcher Art diese Ordnung ist.

Auf Resonanzmessungen in Verbindung mit dem behandelten Fragenkomplex zusammen mit A. Heinzelmann (Diplomarbeit München 1962) sei hingewiesen.

B. Theoretische Grundlagen

I. Die Struktur der Spinelle

Die kristallographische Gruppe der Spinelle erhielt ihren Namen von dem natürlich vorkommenden Mineral Spinell, $MgAl_2O_4$. Die Struktur des Spinells und diejenige des ihm isomorphen Minerals Magnetit Fe_3O_4 wurde 1915 erstmals von BRAGG (3) und etwa zur selben Zeit von NISHIKAWA (4) bestimmt.

Die Elementarzelle hat kubische Symmetrie. In ihr befinden sich acht Einheiten mit der Formel $MeMe'_2O_4$. Die großen Sauerstoffionen bilden ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. In der dadurch gebildeten kubisch dichtesten Kugelpackung sind die Metallionen in deren Hohlräume eingebettet. Für diese Plätze ergibt sich einmal eine tetraedrische und zum anderen eine oktaedrische Umgebung von Sauerstoffionen. Von den möglichen 64 tetraedrischen und 32 oktaedrischen Gitterplätzen sind in der oben erwähnten Elementarzelle der Spinelle acht tetraedrische und 16 oktaedrische durch die Metallionen Me und Me' besetzt. Zur leichteren Unterscheidung spricht man von A-Plätzen (tetraedrische Umgebung) und B-Plätzen (oktaedrische Umgebung).

Zur Veranschaulichung der räumlichen Verteilung der Ionen im Gitter sei die Elementarzelle mit der Kantenlänge a in zwei Gruppen von je vier Würfeln mit der Kantenlänge 1/2 a aufgeteilt (Abb. 1). Jeweils vier Würfel haben dieselbe Ionenbesetzung.

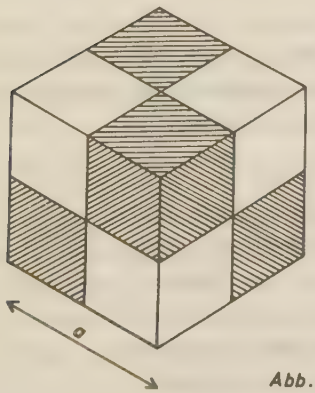


Abb. 1

In Abbildung 2 ist je ein Würfel der beiden Gruppen abgebildet.

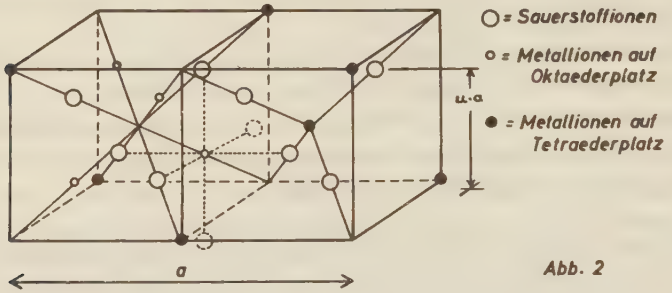


Abb. 2

Die Sauerstoffionen in jedem Würfel befinden sich auf den Raumdiagonalen und sind tetraedrisch einander zugeordnet. Die A-Plätze für die Metallionen sind in dem einen Würfel im Mittelpunkt und auf vier der acht Ecken, im anderen Würfel nur auf vier der acht Ecken. Im letzteren Würfel befinden sich auch die Plätze für die B-Metallionen, und zwar ebenso wie die Sauerstoffionen auf den Raumdiagonalen, lediglich entgegengesetzt davon.

Auf Grund der chemischen Bruttoformel $MeMe'_2O_4$ des Minerals Spinell und Magnetit sind die Me-Metallionen meist zweiwertig, die Me'-Metallionen meist dreiwertig, zum Beispiel

Me^{2+} : Mg , Ca , Mn , Fe , Co , Ni , Zn , Cd
Me^{3+} : Al , Cr , Fe , Ga , Rh , In

Da der Elementarzelle acht "Moleküle" $MeMe'_2O_4$ angehören und acht Tetraeder- und 16 Oktaeder-Plätze vorhanden sind, kann sich folgende Verteilung der Kationen im Gitter ergeben:

(1) Normale Spinelle:
Die acht zweiwertigen Me-Ionen besetzen die acht A-Plätze, die 16 Me'-Ionen die 16 B-Plätze. Somit folgert eine Kationenverteilung, die auf diese Weise ausgedrückt wird: $Me\,[Me'_2]\,O_4$. Hier wie im folgenden sollen die Kationen zwischen den rechteckigen Klammern diejenigen sein, die B-Plätze belegen.

(2) Inverse Spinelle:
Die Hälfte der Me'-Ionen belegen A-Plätze, die andere Hälfte zusammen mit den Me-Ionen B-Plätze:
$Me'\,[MeMe']\,O_4$.

Diese beiden Grenzfälle der Kationenverteilung im Spinellgitter konnten erstmals bereits im Jahre 1932 von BARTH und POSNJAK (5) röntgenographisch durch Intensitätsbetrachtungen festgestellt werden. Neben den Idealfällen (1) und (2) steht jedoch im überwiegenden Maße der Fall der

(3) Mischspinelle: $Me_xMe'_{1-x}\,[Me_{1-x}Me'_{1+x}]\,O_4$.

Die der Bruttoformel entsprechenden einfachen Verhältnisse sind allerdings nicht immer gewahrt. Denn abgesehen davon, daß im Spinellgitter sowohl bei den zweiwertigen als auch bei den dreiwertigen Metallen mehr als eine Art vorhanden sein kann, gibt es noch die weitere Möglichkeit, daß einwertige, zum Beispiel Li^+, wie auch vierwertige, zum Beispiel Ti^{4+}, Mn^{4+}, V^{4+} im Rahmen der Stöchiometrie zusammen mit drei- beziehungsweise zweiwertigen Kationen ein Gitter im Spinelltypus bilden können.

Generelle Möglichkeiten hierfür sind:

$$Me^{I}_{1/2}Me^{III}_{5/2}O_4,\quad Me^{I}_{4/3}Me^{IV}_{5/3}O_4,\quad Me^{II}_{2}Me^{IV}O_4.$$

Wenn auch trotz der Vielzahl der Möglichkeiten die Kationenverteilung im Gitter keine willkürliche ist, so kann doch auf Grund der bisher durchgeführten Untersuchungen nicht genau festgelegt werden, welche Faktoren in erster Linie für die Verteilung und deren Stabilität bestimmend sind.

In erster Näherung kann die Bindung in oxydischen Spinellen als rein ionisch angesehen werden. Dadurch wäre der Hauptteil der Gitterenergie durch die Coulombenergie und die Born'sche Abstoßungsenergie festgelegt. Weitere Effekte, die Beiträge zur Gitterenergie liefern, sind die Polarisation, die spezielle Bevorzugung bestimmter Ionen für die Tetraeder- oder Oktaeder-Plätze und die magnetische Wechselwirkung. Die gesamten Energiebeziehungen haben als gemeinsame Veränderliche die Gitter-

konstante a, den Sauerstoffparameter u und die Ionenverteilung. Das Gleichgewicht in der Kationenverteilung ließe sich also prinzipiell dadurch erhalten, daß man das Minimum der Gesamtenergie sucht. Jedoch liegen die Beziehungen zwischen den Energietermen und den oben genannten Variablen noch nicht in jeder Weise offen.

VERWEY, DE BOER und VAN SANTEN (6) konnten zwar eine Relation zwischen dem Sauerstoffparameter u und der Coulombenergie mit dem Inhalt herstellen, daß stets die Struktur vorherrscht, deren Coulombenergie für einen speziellen u-Wert am geringsten ist. Über die einzelnen u-Werte ist bis jetzt aber wenig bekannt. Auch die Möglichkeit, über die Born'sche Abstoßungsenergie etwas auszusagen, ist verwehrt, weil die notwendigen Daten über die Kompressibilität der Oxyde der Übergangsmetalle nicht vorhanden sind.

Auch Versuche mit Hilfe geometrischer Betrachtungen über die Größe der A- beziehungsweise B-Zwischenräume und der Ionenradien der Metalle auf diesen Plätzen, die ROMEIJN (7) anstellte, führten zu keinen besonderen Ergebnissen, da derartige Überlegungen nur bei Ionen mit Edelgasschalen von Erfolg sind.

Wenn sich dagegen in der Praxis bestimmte Regeln herausgebildet haben, so beruht dies in erster Linie auf der charakteristischen Eigenschaft einiger Ionen, bestimmte Gitterplätze (entweder A- oder B-Plätze) zu bevorzugen. Zu nennen sind hier Zn^{2+} und Cd^{2+} mit einer besonderen Neigung, Tetraederplätze, und Ni^{2+} und Cr^{3+} mit einer solchen, Oktaederplätze zu belegen.

Die bis dahin bestehenden Schwierigkeiten bei der Klärung dieser Fakten konnten in letzter Zeit durch einige bindungstheoretische Arbeiten weitgehend behoben werden. GOODENOUGH und LOEB (8) gingen als erste von der Anschauung des rein ionischen Charakters der Bindung im Spinell ab und nahmen eine Austauschwechselwirkung der Ionen an. Bei der Polarisation, die bei der Einwirkung eines kleinen Ions mit großer Kernladungszahl auf die Elektronenhülle eines großen Ions mit kleiner Kernladungszahl auftritt, ergibt sich eine Überlappung der Elektronenbahnen der Ionen im Gitter

und folglich eine hetero-homöopolare Bindung. Diese Tatsache erklärt das Verhalten des Zink- und des Cadmium-Kations, die mit ihrer aufgefüllten 3d- beziehungsweise 4d-Schale die Tendenz zeigen, kovalente Bindungen mit einem sp^3-orbital einzugehen, und sich damit vorzüglich in die Sauerstoffviererkoordination einordnen. DUNITZ und ORGEL (9) betrachteten die Verteilung der Metallionen auf den verschiedenen Gitterplätzen mit Hilfe der Ligand Field Theory. Ist ein Übergangsmetallion nämlich von oktaedrisch angeordneten Sauerstoffionen umgeben, so spalten die d-orbitals, bezogen auf das ursprüngliche Energieniveau, auf, und zwar in einen tiefergelegenen dreifach entarteten t_{2g}-orbital, der stabilisiert ist, und in einen höhergelegenen zweifach entarteten e_g-orbital, der nicht stabilisiert ist. Die physikalische Grundlage dazu ist in der elektrostatischen Abstoßung zwischen den d-Elektronen und den umgebenden negativen Ionen zu suchen. In tetraedrischer Umgebung liegen die Dinge ähnlich, lediglich ist der jetzt tiefergelegene e-orbital stabiler als der t_2-orbital und der Unterschied der Energieniveaus ist geringer als im ersten Fall. Betrachtet man die Aufspaltung der Grundterme, so ist für die Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^m(e_g)^n$ - wobei m und n die Anzahl der Elektronen in dem betreffenden orbital bedeuten - die Kristallfeldstabilisierungsenergie $\Delta E = (4m-6n)/10$. Ähnlich ist die Beziehung für die Tetraederkoordination. Aus diesem Hinweis ist bereits zu ersehen, daß für die Ionen mit 5 (Fe^{3+}, Mn^{2+}) beziehungsweise mit 10 (Zn^{2+}) d-Elektronen keine Kristallfeldstabilisierungsenergie zu erwarten ist. Dagegen sind diese Energiebeträge für Ni^{2+} und Cr^{3+} auf B-Plätzen wesentlich höher als auf A-Plätzen. Ihre Größe kann aus spektroskopischen Daten bestimmt werden. Danach - DUNITZ und ORGEL (9) und McCLURE (10) - ist die Energie für die Bevorzugung von B-Plätzen beim Nickel um rund 20 kcal/Mol und beim Chrom um rund 40 kcal/Mol größer. Damit dürften die empirischen Feststellungen über die bevorzugte Besetzung bestimmter Gitterplätze durch manche Ionen ihre Klärung gefunden haben.

Experimentell gibt es drei verschiedene Wege, Aussagen über die Verteilung der Ionen zu erhalten, nämlich durch Röntgenbeugung, durch Neutronenbeugung und durch die Größe der Sättigungsmagne-

tisierung am absoluten Nullpunkt. Angaben mit Hilfe der Röntgenbeugung sind jedoch nur selten zu erreichen, da der Wirkungsquerschnitt für die Röntgenstreuung durch die Anzahl der Elektronen bestimmt ist und deshalb nur ein geringer Unterschied bei den Übergangsmetallionen vorhanden ist. Bei der Neutronenbeugung setzt sich der Streuquerschnitt zusammen aus dem Anteil der reinen Kernstreuung und der Streuung auf Grund des magnetischen Moments des Ions. Während die Kernstreuung bei allen Atomen beziehungsweise Ionen auftritt, beruht die magnetische Streuung auf der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Neutrons und dem des Ions, das bei den Übergangsmetallionen durch die Spins der ungepaarten Elektronen der 3d- beziehungsweise 4f-Schale entsteht. Auf die dritte Möglichkeit mit Hilfe der Sättigungsmagnetisierung wird im Folgenden eingegangen werden.

II. Materie im Magnetfeld

Wird ein Stoff in ein Magnetfeld gebracht, so wird er polarisiert. Dieser als Magnetisierung bekannte Vorgang ist für viele Stoffe der angewandten Feldstärke proportional.

$$M = \chi \cdot H$$

M = Magnetisierung
H = Feldstärke

Der Proportionalitätsfaktor ist eine charakteristische Größe eines jeden Stoffes und wird als Suszeptibilität bezeichnet. Die Größe und das Vorzeichen ihres Zahlenwertes erlaubt eine erste Einteilung:

$-1 > \chi < 0$ diamagnetische Stoffe
$0 < \chi < 1$ paramagnetische Stoffe

Diese beiden Gruppen wurden bereits 1845 von Faraday auf Grund der unterschiedlichen Reaktion der Stoffe im Magnetfeld entdeckt und als Eigenschaften der Materie in allen drei Aggregatzuständen erkannt. Als dritte Gruppe können noch die Ferromagnetika mit einem $\chi > 1$ angesehen werden. Doch ist der Ferromagnetismus und mit ihm der Antiferro- und Ferrimagnetismus eine ausgesprochene Festkörpereigenschaft und auch hier nur in einem speziellen Temperaturintervall anzutreffen.

Die Ursache für den Magnetismus ist im Bahnumlauf und der Eigenrotation der Elektronen zu suchen. Aus diesem Grunde entsteht das wirksame magnetische Moment aus der vektoriellen Zusammensetzung des Bahnmoments und/oder des Spinmoments der Elektronen. Es ist im Falle des Paramagnetismus

$$\mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \cdot \mu_B$$

μ_B = Bohr'sches Magneton
J = Gesamtdrehimpulsquantenzahl
g = Landé'scher Faktor

Für den Fall, daß J = 0 ist, also für ein Atom oder Ion mit abgeschlossener Elektronenschale, gibt es keinen Paramagnetismus. Diesen Stoff bezeichnet man als diamagnetisch. Sein Verhalten im Magnetfeld beruht auf der Wechselwirkung jeglicher umlaufender Elektronen mit dem äußeren Magnetfeld. Dem Stoff wird ein magnetisches Moment induziert, das dem angelegten Feld entgegengerichtet ist, ein Vorgang, der grundsätzlich ist und lediglich von den beiden anderen Erscheinungsformen des Magnetismus überdeckt werden kann.

Eine wichtige Erscheinung ist die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus. Der Ausrichtung der magnetischen Momente der Atome oder Ionen im magnetischen Feld wirkt die Temperaturbewegung der Teilchen entgegen. Für das Verhältnis dieser beiden entgegengesetzt wirksamen Tendenzen ist der Ausdruck $\frac{\mu H}{kT}$ bestimmend. Er entstammt der Brillouinfunktion, die in quantenmechanischer Weise den Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Temperatur aufzeigt und damit auch das bereits 1895 aufgestellte Curie'sche Gesetz fundamentiert.

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Mit Hilfe von energetischen Überlegungen läßt sich auch darlegen, daß die Sättigung, das heißt die Ausrichtung aller magnetischen Momente erst in der Nähe des absoluten Nullpunktes, wegen der dort geringen thermischen Energie, möglich ist.

Diese einfachen Verhältnisse gelten jedoch nur, wenn die Atome

oder Ionen keinen gegenseitigen Wechselwirkungen ausgesetzt sind. Im Gegensatz zu den Paramagnetika lassen sich Ferromagnetika schon mit verhältnismäßig kleinen magnetischen Feldern sättigen. Dies beruht darauf, daß die magnetischen Momente der Atome mit teilweise aufgefüllten 3d- und 4f-Schalen auf Grund von Austauschwechselwirkungen der Elektronen bereits im unmagnetisierten Zustand in den sogenannten Weiß'schen Bezirken parallel zueinander ausgerichtet sind. Der unmagnetisierte Zustand nach außen ist nur eine Folge der willkürlich gegeneinander ausgerichteten Bezirke. Streng gilt diese Anordnung nur beim absoluten Nullpunkt. Doch wird diese Ausrichtung innerhalb der Weiß'schen Domäne weitgehend bis zu einer Temperatur T_c, der Curie-Temperatur, beibehalten. Bei ihr sprengt die thermische Energie die Kopplung, und der Stoff ist sodann paramagnetisch. Oberhalb der Curie-Temperatur gilt das Curie-Weiß'sche Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

Eine Näherungsbehandlung der Zusammenhänge gab WEISS (11) mit seiner Molekularfeldtheorie. Bei ihr wird jedes Atom unter dem Einfluß eines sogenannten Molekularfeldes betrachtet. Dieses Molekularfeld gibt den Einfluß der Austauschkräfte der umgebenden Atome wieder.

Führt die Austauschwechselwirkung zwischen den Atomen zu einer antiparallelen Einstellung der magnetischen Momente in den Weiß'schen Domänen, so spricht man von Antiferromagnetismus, NEEL (12). Dies wird dadurch erklärt, daß sich das Kristallgitter in zwei gleiche Teilgitter A und B aufspaltet, deren Magnetisierungen zwar gleich, aber antiparallel sind und jede für sich einer Brillouinfunktion genügen. Die Temperatur, bei der diese Ordnung zerstört und der Stoff paramagnetisch wird, heißt Néel-Temperatur.

Ist die Austauschwechselwirkung zwar negativ, aber die Magnetisierung der Teilgitter A und B verschieden, so spricht man nach NEEL (2) von Ferrimagnetismus. Diese Eigenschaft liegt bei den hier behandelten Ferriten vor.

III. Theorie des Ferrimagnetismus

Die Néel'sche Theorie des Ferrimagnetismus (2) ist eine Molekularfeldtheorie - auf Weiß (11) zurückgehend -, in der jedes Ion in einem magnetischen Feld betrachtet wird, welches den resultierenden Einfluß der Austauschwechselwirkungen der es umgebenden Atome wiedergibt. In der Theorie des Ferrimagnetismus wird dieser Tatbestand auf ein System nicht äquivalenter Teilstrukturen magnetischer Ionen angewendet. Der Ferrimagnetismus stellt somit die verallgemeinerte Form des Ferro- und Antiferromagnetismus dar. Bei den beiden letzten sind die Teilstrukturen gleichwertig, lediglich beim ersten parallel und beim zweiten antiparallel zueinander. Die Verschiedenheit der Teilstrukturen beim Ferrimagnetismus beruht auf dem Umstand, daß entweder mehr als eine Art magnetischer Ionen oder kristallographisch verschiedene Plätze oder beides gleichzeitig vorhanden sind.

Basierend auf der Aussage von Weiß, daß sich das magnetische Feld H aus dem angelegten Feld H_o und dem inneren Feld H_m zusammensetzt

$$H = H_o + H_m \qquad (1)$$

gründete Néel die Annahme

$$H_i = H_o + \sum_{k=1}^{n} \lambda_{ik} M_k \qquad (2)$$

Der magnetische Stoff wird hier als in Teilstrukturen aufgespaltet betrachtet; H_i ist das magnetische Feld, das auf ein Atom in der i-ten Teilstruktur wirkt. Dieses Feld setzt sich zusammen aus dem äußeren Feld H_o und dem inneren Feld H_m, das aus der Summe der k verschiedenen Teilstrukturen besteht.

$$H_m = \sum_{k=1}^{n} \lambda_{ik} M_k \qquad (3)$$

Nach Weiß ist es das Produkt aus der Magnetisierung M und dem sogenannten Molekularfeldkoeffizienten λ.

Wenn A und B zwei Arten von Gitterplätzen sind, so kann die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen nach Gleichung (3)

ausgedrückt werden

$$H_{aa} = \lambda_{aa} M_a \quad , \quad H_{ab} = \lambda_{ab} M_b$$
$$H_{bb} = \lambda_{bb} M_b \quad , \quad H_{ba} = \lambda_{ba} M_a \qquad (4)$$

Das molekulare Feld H_{ab} bezeichnet also die Wirkung, die auf ein A-Atom von seinen B-Nachbarn mit der Magnetisierung M_b und dem Molekularfeldkoeffizienten λ_{ab} ausgeübt wird. Analog sind die anderen Gleichungen zu interpretieren. Zwar läßt sich zeigen, daß $\lambda_{ab} = \lambda_{ba}$ ist, jedoch ist $\lambda_{aa} \neq \lambda_{bb}$, wenn nicht die A- und B-Teilstrukturen identisch sind.

Nach Gleichung (2) ist dann das wirksame Gesamtfeld auf A- beziehungsweise B-Atome

$$H_a = H_o + \lambda_{aa} M_a \pm \lambda_{ab} M_b$$
$$H_b = H_o \pm \lambda_{ab} M_a + \lambda_{bb} M_b \qquad (5)$$

Die Plus- und Minuszeichen bedeuten, daß λ_{ab} stets eine positive Größe, sowohl bei paralleler wie auch bei antiparalleler Ausrichtung von M_a und M_b sein soll.

Für die weitere Behandlung erweist es sich als sinnvoll, als neuen Begriff das Verhältnis der Molekularfeldkoeffizienten der A-A und B-B zur A-B Wechselwirkung

$$\alpha = \frac{\lambda_{aa}}{\lambda_{ab}} \quad , \qquad \beta = \frac{\lambda_{bb}}{\lambda_{ab}} \qquad (6)$$

und den Bruchteil der magnetischen Ionen auf Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen x_a und x_b einzuführen.

$$Me'_{x_a} Me_{1-x_a} \quad (Me'_{x_b} Me_{2-x_b}) \; O_4$$

Damit kann die Magnetisierung der Atome auf A- und B-Plätzen, M_a und M_b, als Magnetisierung per Grammion J_a und J_b ausgedrückt werden.

$$J_a = \frac{M_a}{x_a} \quad , \quad J_b = \frac{M_b}{x_b} \qquad (7)$$

Gleichung (6) und (7) in Gleichung (5) eingesetzt, ergibt

$$\begin{aligned} H_a &= H_o + \lambda_{ab} (\alpha x_a J_a \pm x_b J_b) \\ H_b &= H_o + \lambda_{ab} (\pm x_a J_a + \beta x_b J_b) \end{aligned} \qquad (8)$$

Das molekulare Feld ist somit für den Fall antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung der Teilgitter

$$\begin{aligned} h_a &= \lambda_{ab} (-x_b J_b + \alpha x_a J_a) \\ h_b &= \lambda_{ab} (-x_a J_a + \beta x_b J_b) \end{aligned} \qquad (9)$$

Da die Ausrichtung aller magnetischen Momente nur bei $0^{\circ}K$ vollständig ist und mit steigender Temperatur übereinstimmend mit einer Brillouinfunktion abnimmt, sind die Magnetisierungen J_a und J_b

$$\begin{aligned} J_a &= NgS\mu_B \; Bs \left(\frac{gS \mu_B h_a}{kT}\right) \\ J_b &= NgS\mu_B \; Bs \left(\frac{gS \mu_B h_b}{kT}\right) \end{aligned} \qquad (10)$$

wobei die Brillouinfunktion Bs gegeben ist durch

$$Bs \left(\frac{gS\mu_B H}{kT}\right) = \frac{S + 1/2}{S} \coth \frac{(S + 1/2) g \mu_B H}{kT} - \frac{1/2}{S} \coth \frac{1/2 g\mu_B H}{kT}$$

Die gesamte Magnetisierung pro Mol ergibt sich dann zu

$$J = x_b J_b - x_a J_a \qquad (11)$$

Durch die Gleichungen (10) und (11) sind die Glieder x_a, x_b, α und β in J zur Temperatur T in Verbindung gesetzt. Diesen Zusammenhang behandelte Néel von rein theoretischen Gesichtspunkten aus; er erhielt für verschiedene Grenzfälle eine Anzahl $J\text{-}T/T_C$-Kurven (Abb. 3), die damals nur zum Teil bekannt, heute aber experimentell bestätigt sind.

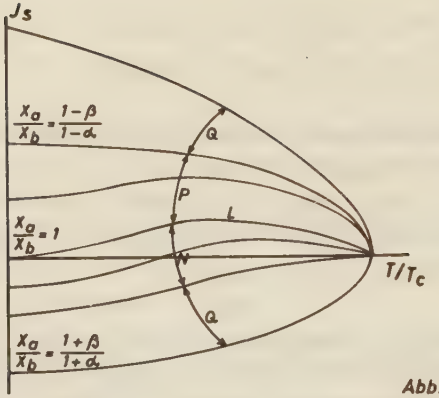


Abb. 3

Wäre zum Beispiel $x_a/x_b = 1$, so ergäbe sich, daß bei 0^oK J_a gleich J_b wäre. Das tritt aber nur ein, wenn $h_a = h_b$ und folglich $\alpha = \beta$ ist. Das bedeutet also, daß für $\alpha \neq \beta$ bei allen Temperaturen außer 0^oK $J_a \neq J_b$, siehe Néel-Typ L, Abb. 3.

In der Nähe des absoluten Nullpunktes und der Curie-Temperatur vereinfachen sich die Brillouinfunktionen (10). In der Nähe der Curie-Temperatur, also bei kleinen J_a und J_b, kehrt sich die Steigung der $J\text{-}T/T_C$-Kurve dJ/dT für $x_a/x_b = (1+\beta)/(1+\alpha)$ um. Damit kann bei 0^oK $J \neq 0$ sein, so daß die Magnetisierung J in der Nähe des Curiepunktes ihr Vorzeichen in Bezug zur Magnetisierung bei 0^oK ändern muß. Für alle Werte von x_a/x_b zwischen 1 und $(1+\beta)/(1+\alpha)$ sagte Néel den Kurventyp N voraus. dJ/dT ändert sein Vorzeichen bei 0^oK für $x_a/x_b = (1-\beta)/(1-\alpha)$. Diese Kurve (Typ Q) stellt den für normale ferromagnetische Stoffe gefundenen Verlauf dar.

Auch der Kurvenverlauf P für x_a/x_b zwischen 1 und $(1-\beta)/(1-\alpha)$ fand seinen experimentellen Beweis (MAXWELL und PICKART (13)).

Neben den bereits zitierten Arbeiten erfuhr die Néel'sche Anschauung vom Ferrimagnetismus eine ausführliche experimentelle Untermauerung durch GORTER (14). Durch ihn wurde eine große Anzahl verschiedenster Ferrite hergestellt, bei denen die magnetischen Momente beider Teilgitter einander nahezu gleich waren. Für solche

Ferrite hatte NEEL (2) anomale σ-T-Kurven vorausgesagt. (Siehe Abb. 3.) Somit hatte sich durch die Ergebnisse dieser Arbeit und die Möglichkeit, sie klarzustellen, die Néel'sche Theorie grundsätzlich als richtig erwiesen.

Lediglich bei der Deutung des magnetischen Verhaltens der Chromite und stark verdünnter, das heißt durch unmagnetische Ionen substituierter Ferrite, bestanden Schwierigkeiten. Die experimentell ermittelten magnetischen Gesamtmomente konnten nicht einfach durch die Néel'sche Theorie erklärt werden.

Erstmals fiel dies wohl NEEL (15) bei der Auswertung von Meßergebnissen zinksubstituierter Nickelferrite auf. Dieses Verhalten, das nicht nur auf die negative Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen der beiden verschiedenen Teilgitter zurückzuführen war, erklärte er durch auftretende negative Wechselwirkungen zwischen Ionen ein und desselben Teilgitters. Bereits in seiner Abhandlung über den Ferrimagnetismus (2) hatte Néel gezeigt, daß der energie-ärmste Zustand bezüglich des Molekularfeldes bei $0^{o}K$ nicht nur der ist, in dem alle Ionenmomente innerhalb jedes Teilgitters parallel beziehungsweise antiparallel sind. Es bestehen zwei weitere Möglichkeiten, bei denen entweder in dem Teilgitter A oder B als Ergebnis der negativen Wechselwirkung die Ausrichtung der Spins nicht collinear ist. Néel nahm allerdings an, daß die Ordnung eine willkürliche sei.

YAFET und KITTEL (16) wiesen in einer Erweiterung der Néel'schen Theorie darauf hin, daß im Falle starker Wechselwirkungen zwischen den Ionen desselben Teilgitters eine gewinkelte Anordnung der magnetischen Momente eine geringere Energie hat als die nicht gewinkelte der Néel'schen Anordnung. Da jedoch bei den meisten Spinellen auf den beiden Gitterplätzen mehr als nur eine Sorte von Ionen vorkommen, besteht eine Vielzahl von Möglichkeiten der Austauschwechselwirkungen, so daß die jeweils wenigen experimentellen Aussagen, abgesehen von den mathematischen Schwierigkeiten, nicht zu einer exakten Deutung ausreichen.

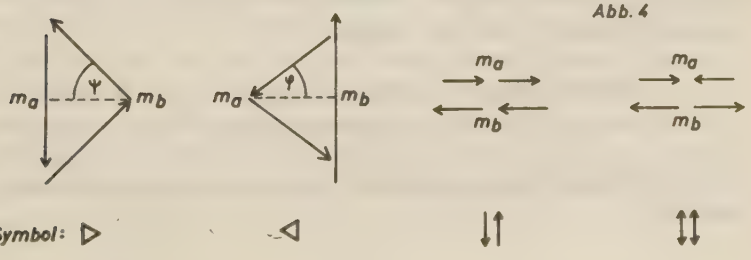
Die bereits mehrfach erwähnte Austauschwechselwirkung, abgeleitet von den Erkenntnissen bei ferromagnetischen Stoffen, muß jedoch

bei antiferromagnetischen Oxyden und ferrimagnetischen Doppeloxyden auf eine andere Weise erklärt werden, da hier zwischen den Übergangsmetallionen die relativ großen Sauerstoffionen mit einer im Grundzustand abgesättigten 2p-Schale liegen. KRAMERS (17) nahm als erster an, daß die Kopplung der magnetischen Momente der Übergangsmetallionen in Oxyden durch angeregte Zustände des verbindenden Sauerstoffions stattfindet. VAN VLECK (18) und ANDERSON (19) untersuchten die Natur dieses als "superexchange" bekannten Vorgangs. Das Sauerstoffion mit seinem $2s^2\ 2p^6$-Grundzustand ist in der Lage, seine sechs 2p-Elektronen in drei p-orbitals anzuordnen. Ein niedriger Energieterm kann nur gebildet werden, wenn ein 2p-Elektron des angeregten Sauerstoffions zeitweilig zu einem Metallion übergeht und dort nach der Hund'schen Regel eingebaut wird. Das zurückgebliebene 2p-Elektron des orbitals geht mit einem zweiten Metallion eine kovalente Bindung ein. Nach dem Pauli-Prinzip haben die Elektronen in dem orbital antiparallele Spinausrichtung. Besitzt das Metallion fünf oder mehr 3d-Elektronen, so wird, da der Einbau hier wieder dem Pauli-Prinzip gehorchen muß, eine antiparallele Ausrichtung der Spinmomente, oder, auf andere Weise ausgedrückt, eine negative Austauschwechselwirkung erzeugt. Tritt der Fall ein, daß ein Metallion weniger als fünf 3d-Elektronen besitzt, so ist aus denselben Erwägungen eine positive Austauschwechselwirkung energetisch begünstigt. Auf Grund dieses einfachen Modells ist zu ersehen, daß die Austauschwechselwirkungen einmal vom Winkel beeinflußt werden, den die beiden Metallionen mit dem Sauerstoffion und damit mit dessen p-orbitals bilden, und zum anderen von der Entfernung Metallion - Sauerstoffion.

Mit Hilfe dieser Kenntnis über die Natur des Ferrimagnetismus und einer genauen Analyse der kristallographischen Struktur gab LOTGERING (20) eine ausführliche Behandlung des Problems der Spinanordnung unter dem Aspekt der Yafet-Kittel-Theorie. Um eine möglichst einfache Ausgangsposition zu besitzen, wählte Lotgering einen normalen Spinell mit der Formel $A[B_2]O_4$, bei dem A und B zwei verschiedene Arten von Ionen darstellen. Hier sind die resultierenden Spinmomente der Tetraeder- und Oktaeder-Plätze antiparallel ausgerichtet, sofern die A-B-Wechselwirkung groß im Vergleich zu den A-A und B-B-Wechselwirkungen ist. Dieses von

Néel eingeführte Modell kann nicht mehr gültig sein, wenn die A-B-Wechselwirkung klein gegenüber den beiden anderen wird. Für den Grenzfall, bei dem keine A-B-Wechselwirkung mehr stattfindet, entsteht auf Grund der negativen A-A- und B-B-Wechselwirkung sowohl im A- wie auch im B-Gitter eine antiferromagnetische Spinanordnung. Deshalb nahmen schon Yafet und Kittel eine Aufspaltung der A- und B-Gitter in jeweils gleichwertige Untergitter an. LOTGERING (20) sah sich berechtigt, angesichts des kristallographischen Modells zwei A- und vier B-Untergitter anzunehmen. Werden für diese sechs Untergitter die Gleichungen für die Weiß'schen inneren Felder aufgestellt, so läßt sich durch eine rein mathematische Behandlung zeigen, daß bei einem gegebenen Wert der Vektorsumme B die Vektoren b der einzelnen Untergitter verschieden zusammengesetzt sein können, ohne daß sich die Werte der inneren Felder ändern. Damit ist also die Austauschenergie unabhängig von der Art, wie die vier b-Vektoren zusammengesetzt sind. Aus diesem Grunde vereinfacht Lotgering das System, indem er die vier Vektoren der B-Untergitter durch zwei ersetzt. Daneben stellte Lotgering eine Übersicht der möglichen Me-O-Me-Kombinationen mit den jeweiligen Abständen und den eingeschlossenen Winkeln auf um Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit eines "superexchange"-Mechanismus nach Anderson anstellen zu können. Wenn es auch nicht möglich war, eine absolute Rangordnung der jeweiligen Wechselwirkungen zu erhalten, so konnten doch einige der A-A- und B-B-Beziehungen, wenn überhaupt vorhanden, als sicher sehr schwach angesehen werden. Nach diesen Überlegungen formulierte Lotgering den behandelten normalen Spinell als aus zwei A- und zwei B-Untergittern bestehend, $A_1A_2[B_1B_2]O_4$. Mithin sind folgende in Abbildung 4 dargestellten Konfigurationen der magnetischen Momente möglich:

Abb. 4



Die Winkel wurden wie folgt definiert:

$$\sin\psi = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{Ma}{Mb} \qquad \sin\varphi = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{Mb}{Ma} \qquad (12)$$

α und β besitzen die in Gleichung (6) angegebene Bedeutung. Zusammen mit den Weiß'schen inneren Feldern h läßt sich für jede Anordnung die Austauschenergie nach

$$E = -\frac{1}{2}\left[a_1 h_{A_1} + a_2 h_{A_2} + b_1 h_{B_1} + b_2 h_{B_2}\right] \qquad (13)$$

angeben. Da bei $0^{\circ}K$ die Energie ein Minimum werden muß, kann leicht aus den vier Beziehungen für E entnommen werden, welchen Bedingungen α und β zu genügen haben; diese Voraussetzungen sind nach Lotgering:

Konfiguration	↕↕	stabil bei	$\alpha\ \beta > 1$	
" "	▷	" "	$\alpha\ \beta < 1$	und $\beta > \frac{Ma}{Mb}$
" "	◁	" "	$\alpha\ \beta < 1$	" $\alpha > \frac{Mb}{Ma}$
" "	↑↓	" "	$\alpha\ \beta < \frac{Ma}{Mb}$	" $\beta < \frac{Ma}{Mb}$

Nach den von Lotgering angestellten Betrachtungen ist eindeutig zu schließen, daß die nach außen wirksame Magnetisierung M_s (in Bohr'schen Magnetonen) nicht immer nur als Differenz der Magnetisierung M_b der Ionen im Teilgitter B und der Magnetisierung M_a der Ionen im Teilgitter A anzusehen ist, wie Néel bei seinen Überlegungen folgerte.

$$M_s = |M_b - M_a| \qquad (14)$$

Dies ist nach Lotgering vielmehr nur ein Spezialfall für die Bedingung $\sin\psi = \sin\varphi = 1$ der beiden Konfigurationen mit Winkeln innerhalb eines Teilgitters.

$$\text{Konfig. } \triangleright: \quad M_s = |M_b \sin\psi - M_a| \qquad (15)$$

$$\text{Konfig. } \triangleleft: \quad M_s = |M_b - M_a \sin\varphi| \qquad (16)$$

Diese Ausdrücke lassen sich mit Hilfe der Gleichung (12) noch umformen.

$$\text{Konfig. } \triangleright : \quad M_s = \pm M_a(1 - 1/\beta) \qquad (17)$$

$$\text{Konfig. } \triangleleft : \quad M_s = \pm M_b(1 - 1/\alpha) \qquad (18)$$

Das Minuszeichen gilt für den Fall, daß das magnetische Moment der Teilstruktur mit gewinkelter Anordnung größer ist als das der Teilstruktur mit collinearer Ausrichtung.

Um diese gewinkelten Spinanordnungen nach Yafet-Kittel-Lotgering experimentell nachzuweisen, sind die verschiedensten Versuche unternommen worden. YAFET und KITTEL (16) wiesen schon darauf hin, daß es eigentlich möglich sein müßte, den Übergang von der bei höheren Temperaturen stabileren Néel-Anordnung zu der von ihnen vorgeschlagenen mittels Wärmekapazitätsmessungen festzustellen, ähnlich dem C_p-Sprung beim Curie-Punkt. Diesen Gedanken griffen WESTRUM und GRIMES (21) auf. Früher war es den Autoren bereits gelungen, beim reinen Zinkferrit - keine A-B-Wechselwirkung - bei 9,5°K einen λ-Punkt zu finden, der den Übergang vom Paramagnetismus in die antiferromagnetische Ordnung darstellt. Zu demselben Ergebnis waren schon HASTINGS und CORLISS (22) auf Grund von Neutronenbeugungsaufnahmen gekommen. Sie hatten T_N zu 9°K bestimmt. Die B-B-Austauschwechselwirkung ist also so schwach, daß bereits die Wärmeenergie bei 9°K genügt, um die Kopplung zwischen den oktaedrischen Ionen zu zerstören. WESTRUM und GRIMES (21) gelang es aber nicht, im Bereich bis 300°K bei verschiedenen zinkreichen Nickel-Zink-Mischferriten einen Hinweis auf eine Übergangs-Temperatur im Sinne der Yafet-Kittel-Lotgering-Theorie zu finden; lediglich ein mit wachsendem Nickelgehalt schwächer werdendes Maximum bei ca. 9° - 10°K.

Ebenfalls im Bemühen um die Klärung der tatsächlichen Spinanordnung untersuchte PRINCE (23) Neutronenbeugungsaufnahmen des Kupferchromits bei 77°K. Er konnte nachweisen, daß der experimentelle Befund nur mit der Gegenwart nichtparalleler Spins auf den B-Plätzen zu erklären ist. Dagegen konnte keine Ordnung, wie sie nach der Theorie der gewinkelten Spinanordnung zu erwarten gewesen wäre, gefunden werden. Lediglich stand fest, daß eine antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente der Ionen der A- und B-Teilgitter bestand und daß die B-Ionen reduzierte Momente besaßen.

Alle diese Versuche zeigen nur eines, nämlich daß bei Chromiten die ursprüngliche Néel'sche Anordnung sicherlich nicht gültig ist.

Daß zwischen chromhaltigen Spinellen und den Ferriten Unterschiede bestehen müssen, kann nicht nur aus der Schwierigkeit gefolgert werden, daß mit den herkömmlichen Anschauungen keine Übereinstimmung mit dem Néel'schen Modell gefunden werden kann. JACOBS (24) bestimmte die Magnetisierung von Vertretern dieser beiden Gruppen bei höchsten Feldstärken. So erhielt er bei allen Chromittypen eine mit dem angelegten Feld - bis 130 kOe - steigende Magnetisierung, während bei Ferriten nach Erreichen der Sättigung keine Hochfeldsuszeptibilität festzustellen war. Interessant ist das Verhalten der Verbindung $NiFe_{2-t}Cr_tO_4$. Bis zum Wert t = 1 verläuft die Kurve der Magnetisierung gegen die Feldstärke nach Erreichen der Sättigung horizontal und zeigt das Verhalten der reinen Ferrite; bei Werten von t >1 tritt dann eine starke Hochfeldsuszeptibilität auf. Dies bedeutet, daß, wenn die Hälfte oder mehr der B-Plätze durch Cr^{3+}-Ionen besetzt ist, die ungewöhnliche B-B-Wechselwirkung auftreten kann.

Die Schwierigkeiten, die bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse mit Hilfe der nicht collinearen Konfiguration nach Yafet-Kittel-Lotgering auftraten, obwohl grundsätzlich diese Annahme als gerechtfertigt erschien, veranlaßten KAPLAN (25), weitere theoretische Überlegungen anzustellen. Er konnte auch zeigen, daß diese Spinanordnung in der Tat für die Austauschenergie kein Minimum ergibt. KAPLAN (26) nahm als Grundlage zwar auch die Molekularfeldtheorie, aber in der Form der klassischen Heisenberg'schen Theorie; dagegen ließ er die Einschränkung einer Ordnung langer Reichweite fallen. Der Grundzustand wird unter der Bedingung erhalten, für die die Heisenberg'sche Austauschenergie ein Minimum wird.

$$E = \sum_{ij} \bar{J}_{ij} \, \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \qquad (19)$$

Dabei bedeutet $\mathbf{S}_i$ ein Einheitsvektor in Richtung des Spins des Atoms auf dem Gitterplatz i, und

$$\bar{J}_{ij} = J_{ij} \cdot S_i \cdot S_j$$

setzt sich zusammen aus $-J_{ij}$, das das Austauschintegral zwischen den Plätzen i und j mit den Spins S_i und S_j darstellt.

Für den Fall, daß nur negative A-B-Wechselwirkungen vorkommen, hat die Summe von (19) ihr Minimum in der Néel'schen Anordnung, so daß diese den stabilen Grundzustand liefert. Treten indessen noch negative B-B-Wechselwirkungen auf, so wird Gleichung (19) zu

$$E = 2\bar{J}_{AB} \left\{ \sum_{\langle ij \rangle} s_i^A \cdot s_j^B + \frac{3u}{4} \sum_{\langle ij \rangle} s_i^B \cdot s_j^B \right\} \qquad (20)$$

u ist ein Parameter:

$$u = \frac{4J_{BB}S_B}{3J_{AB} \cdot S_A}$$

Damit war es KAPLAN (25) möglich, zu zeigen, daß die Yafet-Kittel-Lotgering-Konfiguration für keinen Wert von u ein Minimum ergibt, falls $J_{AB} > 0$ ist. Die Néel'sche Anordnung ist jedoch stabil für $u \leq u_0 = 8/9$. Um mit Gleichung (20) zu einer Lösung zu kommen, wendeten LYONS und KAPLAN (27) die verallgemeinerte Methode von LUTTINGER und TISZA (28) an. Das Ergebnis war eine Klasse der Spinkonfigurationen, die von den Autoren "magnetische Spirale" genannt wurde (Abb. 12).

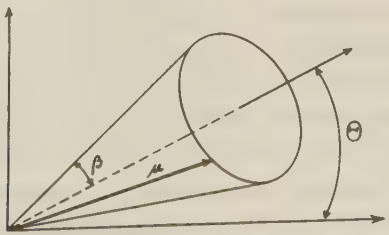


Abb. 12

Sämtliche Spins jedes Untergitters liegen auf der Oberfläche eines Kegels mit festem Öffnungswinkel. Die axiale Komponente der Spins jedes Untergitters ist konstant, während die transversale Kompo-

nente in diskreten Stufen rotiert unter Übergang in äquivalente Plätze anderer Elementarzellen in einer bestimmten Richtung des Kristalls.

Wenn man u kennt, kann man qualitativ die Temperaturabhängigkeit der Spinkonfiguration folgern. Für Manganchromit mit einem u = 1,6 (29) besteht zuerst der Néel-Typ. Bei tieferen Temperaturen ändert sich die Konfiguration der Spins zu einer magnetischen Spirale in der Kristallrichtung [110], die bei noch tieferen Temperaturen instabil wird und in einen komplizierteren, bis jetzt noch unbekannten Grundzustand übergeht. Der Wechsel von der Néel- in die Spiral-Konfiguration wurde von HASTINGS und CORLISS (30) beobachtet. Außerdem stellten sie eine überraschende Kongruenz zwischen den gefundenen Intensitäten ihrer Neutronenbeugungsaufnahmen und den nach dem Spiralmodell berechneten fest. Hastings und Corliss schränken jedoch ein, daß das Modell einer ferrimagnetischen Spirale bis jetzt nur in guter Näherung für Manganchromit gültig ist.

Einen Weg zur Lösung des magnetischen Verhaltens der durch unmagnetische Ionen stark substituierter Ferrite konnte GILLEO (31) zeigen. Zeichen eines cooperativen Systems ist die notwendige Verkettung der Glieder zu einem Ganzen. Nach NEEL (2) ist die negative Austauschwechselwirkung der Art Me_A-O-Me_B für den Ferrimagnetismus dominierend. Werden jedoch unmagnetische Ionen eingebaut, so befinden sich im System Stellen, die nicht am superexchange-Mechanismus teilnehmen können. Das beste Maß für die Wechselwirkungsenergie zwischen den magnetischen Ionen ist die Curie- beziehungsweise Néel-Temperatur. Hiermit ist die Energie definiert, die notwendig ist, um die durch Kopplung der Ionen entstandene Ordnung zu zerstören. Allerdings muß dieser Ausdruck auf die Anzahl n der Me_A-O-Me_B-Wechselwirkungen pro magnetisches Ion der Formeleinheit bezogen werden. Da in einem Ferrit jedes der B-Atome über die Sauerstoffionen des ihn umgebenden Oktaeders von sechs A-Atomen umgeben ist, und jedes A-Atom mit zwölf B-Atomen, folgen für die drei magnetischen Ionen pro Formeleinheit, das heißt einen Spinell nur aus magnetischen Ionen bestehend, 24/3 Verkettungen pro magnetisches Ion. Wird nun das Material durch unmagnetische Ionen substituiert, so können

einige der ein bestimmtes Ion umgebenden Ionen nicht an der Wechselwirkung teilnehmen, und die Anzahl der aktiven Ketten verringert sich. HEISENBERG (32) zeigte schon frühzeitig, daß eine annähernde Proportionalität zwischen der Austauschenergie J und 1/n bestehen muß; damit soll J proportional kT_C/n sein. Diese Tatsache fand GILLEO (33) auch bestätigt. Er hatte verschiedene eisenoxydhaltige Ferrimagnetika untersucht, in die ein jeweils verschiedener Prozentsatz nichtmagnetischer Ionen eingebaut war, und stellte einen engen Zusammenhang der Anzahl n der Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}-Ketten pro Fe^{3+}-Ion in der Formeleinheit mit der Curie-Temperatur andererseits fest. Der Ausdruck T_C/n war innerhalb enger Grenzen konstant.

Damit war gezeigt, daß ein faßbarer Zusammenhang zwischen Substitutionsgrad solcher verdünnter Ferrimagnetika und den magnetischen Eigenschaften bestehen muß, der, näher untersucht, eine Aussage bringen kann, die mit dem einfachen Néel'schen Modell nicht gelang. GILLEO (31) war es dann auch möglich, schließlich eine mathematisch ableitbare Formulierung zu finden, die eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit experimentell bestimmten magnetischen Momenten und Curie-Temperaturen verschiedenster substituierter Granate des YIG-Typs lieferte. GELLER (34) erweiterte die Theorie für Granatstrukturen mit Elementen der Seltenen Erden auf den Dodekaederplätzen, indem ein Austauschmechanismus zwischen den Ionen auf Dodekaeder- und Tetraeder-Plätzen der Granate als existent angenommen wurde. Die Struktur und die Wechselwirkungsmöglichkeiten waren bereits von GELLER und GILLEO (35) untersucht. Die hier ermittelten Koordinationsgegebenheiten ließen einen Ansatz zu, dem die experimentellen Daten einen eindeutigen Beweis erbrachten.

Bei substituierten Ferriten war es dagegen schwieriger, eine offensichtliche Übereinstimmung zu finden. Schwach substituierte Materialien paßten sich gut in die Theorie ein, bei stark substituierten war dies nicht so eindeutig der Fall.

Die Behandlung des Problems, wie sie GILLEO (31) durchführte, beruht auf der Tatsache, daß ein magnetisches Ion, das nicht mit einem in anderer kristallographischer Umgebung in Wechselwirkung tritt, von der Teilnahme am Ferrimagnetismus ausgeschlossen ist.

Weiter entspricht es dem Sinn eines cooperativen Systems, daß ein Glied, das nur e i n e Bindung zu den übrigen Teilen hat, nicht als aktiv angesehen werden kann, da es die Information, die es erhalten hat, nicht weitergibt. In diesem Sinne hatte schon NEEL (15) gefolgert, daß die Abhängigkeit der Magnetisierung von zinksubstituierten Nickelferriten erklärt werden kann, wenn man die Annahme macht, daß solche magnetische Ionen auf B-Plätzen nicht zum Ferrimagnetismus beitragen, die weniger als zwei Wechselwirkungen mit Ionen auf A-Plätzen eingehen können.

Wenn k der Bruchteil des durch unmagnetische Ionen ersetzten Teils ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit p, daß ein Ion des Restes (1-k) und der Koordination n mit m Ionen verbunden ist

$$p = \binom{n}{m} \cdot k^{n-m} (1-k)^m \qquad (21)$$

Somit ist der Bruchteil E der Ionen, die mit keinem oder nur einem anderen in Verbindung stehen,

$$E = \sum_{m=o}^{1} p = nk^{n-1} - (n-1)k^n \qquad (22)$$

Dadurch kommt nur noch der Teil (1-k) (1-E) der magnetischen Ionen eines jeden Teilgitters für eine Teilnahme am Ferrimagnetismus in Frage.

Für den Fall der Spinelle ist die Formeleinheit

$$M_{A_{1-z}} M_z \left[M_{B_{2-y}} M_y \right] O_4$$

M_A und M_B sind magnetische Ionen, und M unmagnetische.
Für den Bruchteil der unmagnetischen Ionen auf

Oktaeder-Plätzen $k_o = y/2$ und auf Tetraeder-Plätzen $k_t = z$

gilt die vorhergehende Ableitung. Folglich wird das wirksame magnetische Moment

$$n_B (k_o, k_t) = 2\mu_B (1-k_o) \left[1-E_o(k_t) \right] - \\ -\mu_A (1-k_t) \left[1-E_t(k_o) \right] \qquad (23)$$

μ_A und μ_B sind die magnetischen Momente der Ionen auf A- beziehungsweise B-Plätzen.

Für die Formulierung von E ist, wie bereits bemerkt, die Koordination

n = 6 für jedes B-Ion und
n = 12 für jedes A-Ion

$$E_{o(k_t)} = 6k_t^{5} - 5k_t^{6} \qquad (24)$$

$$E_{t(k_o)} = 12k_o^{11} - 11k_o^{12} \qquad (25)$$

Bedingt durch die Feststellung über den Zusammenhang der aktiven Wechselwirkungen, das heißt der Anzahl der Wechselwirkungen pro magnetisches Ion der Formeleinheit mit der Curie-Temperatur, stellte GILLEO (31) die Beziehung für die Curie-Temperatur $T_C(k_o,k_t)$ des substituierten Ferrits zu der des unsubstituierten $T_C(0,0)$ auf.

$$T_C(k_o,k_t) = \frac{3}{24} \cdot \frac{n(k_o,k_t)}{N(k_o,k_t)} T_C(0,0) \qquad (26)$$

Dabei ist $n(k_o,k_t)$ die Zahl der aktiven Wechselwirkungen, und $N(k_o,k_t)$ die Anzahl der am Ferrimagnetismus teilnehmenden magnetischen Ionen.

$$n(k_o,k_t) = 24(1-k_o)\left[1-E_{o(k_t)}\right](1-k_t)\left[1-E_{t(k_o)}\right] \qquad (27)$$

$$N(k_o,k_t) = 2(1-k_o)\left[1-E_{o(k_t)}\right]+(1-k_t)\left[1-E_{t(k_o)}\right] \qquad (28)$$

Alle diese Ansätze und Formulierungen von Gilleo et al. sind untermauert und untermauerbar durch experimentelle Daten aus der Reihe der Granate und Ferrite, doch ist es besonders wichtig, darauf hinzuweisen, daß dieser interessante Klärungsversuch nur gültig ist in einem Temperaturbereich, bei dem nur A-B- und keine B-B- oder A-A-Wechselwirkungen auftreten; dies ist sicherlich der Fall von etwa 20°K aufwärts. Darunter dürfte neben Austauschwechselwirkungen von Ionen desselben Teilgitters auch noch ein paramagnetischer Anteil der freien, vom Ferrimagnetismus ausgeschlossenen Ionen am magnetischen Gesamtmoment anzutreffen sein.

C. Experimenteller Teil

I. Herstellung der Ferrite

Bei einer vergleichenden Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Ferriten ist die genaue Festlegung der Herstellungsbedingungen von äußerster Wichtigkeit. Die in der Literatur angegebenen Aussagen über eine enorme Vielzahl von Ferriten können oft nur qualitativ in Beziehung gebracht werden, weil die Art der Herstellung nur kurz erwähnt wurde.

Alle Herstellungsmethoden für polykristalline Ferrite sind im Grunde sehr ähnlich und beruhen in der Phase der eigentlichen Ferritbildung auf einem normalen keramischen Sinterprozeß, wobei die Festkörperreaktion stattfindet. Ohne Zweifel ist die Wahl der Ausgangsprodukte in Bezug auf die Reaktivität von großer Bedeutung. Besonders ECONOMOS (36) in einer Reihe von Veröffentlichungen, aber unter anderen auch RABKIN (37) haben Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften in Bezug auf die Ausgangsmaterialien angestellt. Zum Aufbau der Ferrite können Metalloxyde oder die verschiedensten Salze, Karbonate, Nitrate, Oxalate und Hydroxyde benutzt werden. Die Grundstoffe werden zuerst homogen gemischt, entweder durch Mahlen oder durch gemeinsames Fällen aus Lösungen. Anschließend wird die Mischung bei 700° - 1000°C vorgesintert, wobei die Festkörperreaktion in Gang kommt. Um chemisch einheitliche Substanzen zu bekommen, werden die Proben nochmals intensiv gemahlen und dann zwischen 1000° und 1400°C gesintert. Bei bestimmten Verbindungen, bei denen die verwendeten Metalle in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen auftreten können, ist die Gasatmosphäre - ob reduzierend oder oxydierend - von Wichtigkeit.

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Ferrite der Mischungsreihe

$$Ni_aZn_{1-a}Fe_2O_4$$

mit a-Werten zwischen 0,0 und 1,0 mit den um je 0,1 verschiedenen neun Zwischenwerten wurde aus Gründen der Vergleichsmöglichkeiten auf extrem genaue Übereinstimmung der Herstellungsbedingungen geachtet.

Wir wählten als Ausgangsmaterialien:

ZnO	p.a. von Merck
Fe_2O_3	p.a. von Riedel de Häen (Urtitersubstanz nach Brandt)
NiO	Bakers Analysed Reagents

Die Oxyde wurden 24 Stunden bei 130°C getrocknet und auf ± 0,1 mg genau in den jeweiligen stöchiometrischen Verhältnissen eingewogen. Das Rohprodukt wurde 12 Stunden in einer Achatkugelmühle gemahlen und das feine Pulver unter einem Druck von 30 kg/cm^2 zu Pillen von 8 mm Durchmesser und ca. 10 - 15 mm Länge gepreßt. Vorgesintert wurde die Mischung bei 950°C in Luft 17 Stunden lang. Daraufhin wurden die Ferritproben zuerst im Achatmörser grob zerkleinert und anschließend in der Achatkugelmühle 5 Stunden gemahlen. Die Hauptsinterung, der wieder in Pillen gepreßten Substanz, fand bei 1100 ± 5°C in Luft mit einer Dauer von 12 Stunden statt. Abgekühlt wurde automatisch mit einer Geschwindigkeit von etwa 2°C pro Minute. Die Temperatur von 1100°C wählten wir, da einmal der Zinkverlust bei diesen Temperaturen nach VAN UITERT (38) vernachlässigbar ist und außerdem ein etwaiger Sauerstoffverlust unter Bildung von Fe^{2+} nach PARKER und LORD (39) noch in Grenzen bleibt. Die Befürchtung, daß unter Umständen die Ferritbildung noch nicht vollständig erfolgt ist, kann auf Grund der Untersuchungen von OKAMURA (40) abgetan werden. Er fand, daß bei dieser Temperatur schon eine Sinterzeit von 5 Stunden genügt.

Zum Nachweis der Spinellstruktur wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit $Fe_{K\alpha}$-Strahlung angefertigt. Die Auswertung der Aufnahmen ergab, gemäß einem kubisch flächenzentrieten Gitter, Reflexe von Netzebenen mit nur geraden oder nur ungeraden Miller'schen Indices. Die Gitterkonstanten lagen in guter Übereinstimmung mit den von GUILLAUD (41) gefundenen. Genauere Untersuchungen wurden nicht angestellt, da mit Hilfe der Debye-Scherrer-Aufnahmen lediglich Fehlordnungen und zweite Phasen mit einem Anteil von rund 5 % festgestellt werden können.

Der für die Ferritherstellung verwandte Ofen war ein Silitstabofen. Die Schaltung ist aus Abb. 13 zu ersehen. Gespeist wurden

die Silitheizstäbe aus dem Netz (220 V) über einen Regeltrafo. Mit ihm konnte der Heizstrom und damit die Temperatur sehr genau eingestellt werden. Wegen der langen Dauer des Herstellungsprozesses war die Anlage zeitweise ohne Aufsicht. Aus diesem Grunde wurde in den Stromkreis ein durch das Thermoelement ThE gesteuerter Fallbügelregler eingeschaltet. Hätte die Temperatur den Sollwert überschritten, so wäre der Widerstand R_1 dazwischengeschaltet worden und die Spannung am Ofen abgefallen. Da die Abkühlung sehr langsam vonstatten gehen mußte, konnte mit Hilfe des Schalters S auf den Widerstand R_2 umgeschaltet werden. Dieser ließ sich durch einen Motor sehr langsam hochregeln, so daß damit eine Abkühlrate von 2°C/Minute erreicht werden konnte.

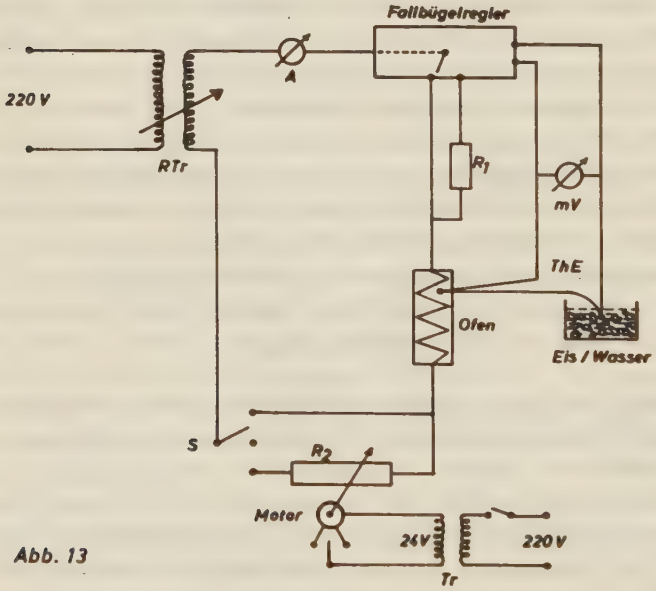


Abb. 13

II. Bestimmung von Dichte und Porosität

Zur Errechnung der Magnetisierung, und um Überlegungen über das Porositätsfeld bei der ferrimagnetischen Resonanz von poly-

kristallinen Materialien anstellen zu können, war es notwendig, die Dichte d der Probe, die Röntgendichte $d^{Rö}$ und mit Hilfe beider Werte die Porosität p zu bestimmen.

Die Röntgendichte $d^{Rö}$ ist folgendermaßen definiert:

$$d^{Rö} = \frac{nM}{a^3 N_L}$$

n = Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle
M = Molgewicht
a = Gitterkonstante
N_L = Loschmidt'sche Zahl

Die scheinbare Dichte d der Probe wurde mit Hilfe eines Air Comparison Pycnometer der Firma Beckmann Instruments ermittelt. Dazu wurden die Ferritpreßlinge in heißem Paraffin mit einer dünnen Schicht überzogen. Aus beiden Meßergebnissen erhält man die Porosität.

$$p = 1 - \frac{d}{d^{Rö}}$$

Die Porosität aller Ferritproben bewegten sich in den engen Grenzen zwischen 37 und 39 %, ein Hinweis, daß die keramischen Eigenschaften der gesamten Mischreihe vergleichbar sind.

III. Chemische Analysen

Zur Bestimmung der genauen Zusammensetzung der Ferrite nach dem Herstellungsprozeß wurde auf die Bestandteile Zink, Nickel, Gesamteisen und auf eventuell vorhandenes zweiwertiges Eisen analysiert.

Für die drei Hauptelemente wurden Einwaagen von ca. 500 mg in 65 ml H_2SO_4 (5:8) in der Hitze gelöst. Der Lösungsvorgang beanspruchte eine Zeit von 10 Minuten beim Zinkferrit, bis zu einer Stunde beim Nickelferrit. Die klare Lösung wurde in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt und hieraus für die Analyse aliquote Teile entnommen.

Nickel: Das Nickel wurde nach dem hinreichend bekannten Verfahren

mit Dimethylglyoxim gefällt, wobei das Eisen mit Weinsäure, das Zink mit Ammonchlorid in der ammoniakalischen Umgebung in Lösung gehalten wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen in Glasfiltertiegeln (G3) bei 120°C 1.1/2 Stunden getrocknet und ausgewogen.

Zink: Die Schwierigkeiten der gängigen Zinkbestimmungen konnten mit einem Extraktionsverfahren nach KINNUNEN (42) umgangen werden. 5 bis 25 ml, je nach dem Zinkgehalt des Ferrits, wurden im Schütteltrichter mit einer Natriumfluoridlösung versetzt und im Überschuß Ammoniumrhodanid zugegeben. Die Lösung muß völlig farblos sein. Bei gelben oder sogar roten Lösungen muß noch mehr Fluorid zur Tarnung des Eisens zugegeben werden. Danach kann das Zinkrhodanid mit Methylisobutylketon ausgeschüttelt werden (4 mal je 15 ml genügen). Der Extrakt wird mit Wasser und Aceton versetzt (Aceton zur Mischung der beiden Phasen), und mit Merck Titriplex III titriert unter Verwendung einer Merck-Puffertablette als Indikator und zugleich Puffer.

Gesamt-Eisen: Die schwefelsaure Lösung wird über einen Cadmiumreduktor geleitet und das zweiwertige Eisen in bekannter Weise mit n/10 Kaliumpermanganatlösung oxydimetrisch bestimmt. Als Redoxindikator wurden wenige Tropfen einer 1/400 molaren Ferroinlösung (Merck) verwendet.

Eisen (II): Zur Bestimmung des Anteils an zweiwertigem Eisen im Ferrit muß dieser unter Luftausschluß gelöst werden. Dazu werden etwa 0,5 - 1 g in einen 500 ml Erlenmeyer gebracht, die Luft mit Stickstoff verdrängt und 140 ml ausgekochte konz. H_2SO_4 (5:8) zugegeben. Danach wird der Kolben möglichst rasch mit einem mit gesättigter kalter Natriumbikarbonatlösung beschickten Göckelaufsatz verschlossen. Nach vollständigem Lösen in der Hitze läßt man abkühlen, versetzt mit 10 ml konz. H_3PO_4 und zwei Tropfen Ferroinlösung (1/400 m) und titriert mit Kaliumpermanganat auf farblos.

Die Analysen ergaben bei allen Proben innerhalb der Fehlergrenzen $\pm$ 0,1 % die stöchiometrische Zusammensetzung. Damit bestätigte sich die auf die Arbeit von van Uitert (38) gestützte Annahme, daß unter

den hier angewendeten Bedingungen kein Sublimationsverlust beim Zinkoxyd eintrat.

Die Analysen auf zweiwertiges Eisen waren sämtlich negativ anzusehen. Unter Berücksichtigung der Indikatorkorrektur kann der Fe(II)-Gehalt nur unter 0,02 % der Gesamteinwaage liegen. Testbestimmungen und Blindproben bestätigten das Verfahren.

IV. Magnetische Waage

Bei der Untersuchung der Struktur vieler Verbindungen, insbesondere auf dem Gebiet der Festkörperphysik, haben Daten über deren magnetische Eigenschaften hohen Aussagewert. Aus diesem Grunde war es naheliegend, zur Klärung der verschiedensten Fragen auf dem Gebiet der Katalyse und der angrenzenden Bereiche eine magnetische Waage aufzubauen. Gestattet sie uns doch im Gegensatz zu manchen anderen Untersuchungsmethoden eine Erforschung unter Bedingungen, bei denen der Zustand der Stoffe nur wenig verändert wird.

In der Literatur sind bereits die verschiedensten Verfahren zur Messung der magnetischen Eigenschaften eines Körpers beschrieben worden (KLEMM (45), SELWOOD (46), JELLINGHAUS (47), FOEX (48), KNAPPWOST (49)). Abgesehen von den Werken der ersten beiden Autoren handelt es sich in der Mehrzahl der Fälle um Anlagen zur Lösung spezieller Probleme. In erster Näherung können die Verfahren eingeteilt werden in die Messung der Suszeptibilitäten dia- und paramagnetischer Stoffe und die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung ferromagnetischer Stoffe.

Für die anstehenden Untersuchungen schien es zweckmäßig, eine magnetische Waage aufzubauen, die sowohl für die Vermessung von Dia- und Paramagnetika als auch von Ferromagnetika geeignet erschien. Deshalb wurde die Methode nach GOUY (50) gewählt. Die Gouy'sche Waage beruht auf der Bestimmung der Kraft als scheinbarer Gewichtsveränderung, die auf einen Körper im inhomogenen magnetischen Feld ausgeübt wird. Sie besitzt den besonderen Vorteil, daß Stoffe in allen drei Aggregatzuständen untersucht werden können.

1. Meßprinzip

Die Kraft K, die im Magnetfeld senkrecht zu den Feldlinien auf einen Stoff mit dem magnetischen Moment M ausgeübt wird, ist der Inhomogenität des Feldes $\frac{dH}{dX}$ = grad H proportional.

$$K = M \cdot \text{grad } H \qquad (A\ 1)$$

Da das Moment dem Felde H und der Suszeptibilität χ_v des Stoffes pro Volumeneinheit proportional ist, folgt für ein kleines Volumen dV die Kraftänderung dK

$$dK = \chi_v \cdot H \cdot \text{grad } H \cdot dV \qquad (A\ 2)$$

Diese Differentialgleichung kann nunmehr direkt oder in ihrer integrierten Form zur Messung herangezogen werden.

Messung mit Hilfe der Differentialgleichung

Wählt man das Probevolumen dV so klein, daß der Ausdruck H·grad H für diesen Bereich als konstant angesehen werden kann, so darf man Gleichung (A 2) auch so schreiben:

$$K = \chi_v \cdot V \cdot H \cdot \text{grad } H \qquad (A\ 3)$$

Da es zweckmäßig ist, die gemessene Kraft nicht auf ein Volumen, sondern auf eine bestimmte Masse zu beziehen, kann Gleichung (A 3) wegen der Verknüpfung von Molsuszeptibilität mit Volumen- und Grammsuszeptibilität nach

$$\chi_{Mol} = \chi_v \cdot \text{Mol.-Vol.} = \chi_m \cdot \text{Mol.Gew.}$$

ebenso in diesem Zusammenhang geschrieben werden.

$$K = \chi_m \cdot m \cdot H \cdot \text{grad } H \qquad (A\ 4)$$

Da jedoch definitionsgemäß das magnetische Moment auf die Volumeneinheit bezogen wird, nennt man $\frac{M}{d}$ die spezifische Magnetisierung σ. Gleichung (A 4) bekommt dann folgende Form:

$$K = m \cdot \sigma \cdot \text{grad } H \qquad (A\ 5)$$

In der Praxis mißt man die Kraft als Gewichtsveränderung Δm, so daß für die interessierende spezifische Magnetisierung σ schließlich die Beziehung

$$\sigma = \frac{\Delta m \cdot g}{m \cdot \text{grad } H} \qquad (A\ 6)$$

angewandt werden kann. Die Benutzung der differentiellen Kraftgleichung in Form der Gleichung (A 6) kommt wegen der schon gestellten Bedingung der Kleinheit des Probenkörpers und der Forderung, diesen stets im Bereich des gleichen Feldgradienten zu halten, nur für ferromagnetische Stoffe in Frage. Bei diesen tritt selbst bei kleinsten Volumina (Durchmesser ca. 1 mm) eine genügend große Kraft auf.

Messung mit Hilfe der integrierten Gleichung

Für alle anderen Materialien läßt sich die integrierte Form der Gleichung (A 2) anwenden. Dies ist die eigentliche Gouy'sche Zylindermethode. Da hier wegen des kleineren magnetischen Momentes größere Proben benötigt werden, läßt sich für diesen Bereich H.grad H nicht mehr als konstant betrachten. Konstant bleibt lediglich χ_v

$$K = \chi_v \cdot \int H \cdot \text{grad } H \cdot dV \qquad (A\ 7)$$

Wird der Querschnitt der Probe auf ihrer ganzen Länge gleich gehalten, das heißt $dV = q \cdot dx$, dann wird (A 7) zu

$$K = \chi_v \cdot q \cdot \int H \cdot \frac{dH}{dx} \cdot dx \qquad (A\ 8)$$

Integriert man zwischen den Grenzen H_1 und H_2, wobei H_1 das maximale Feld in der Mitte der Polschuhe und H_2=0 ein Ort praktisch außerhalb des Feldes sei, so kommt man zu

$$K = 1/2 \cdot q \cdot \chi_v \cdot H_{max}^2 \qquad (A\ 9)$$

Diese Gleichung läßt sich den praktischen Bedürfnissen mit Hilfe von $v = q \cdot l$ und $\chi_v \cdot v = \chi_m \cdot m$ also $q = \frac{\chi_m \cdot m}{\chi_v \cdot l}$ entsprechend umformen, so daß, zusammen mit der Bestimmung der Kraft als zu messende Gewichtsänderung Δm, die Suszeptibilität pro Gramm χ_m mit den Meßwerten auf diese Art verknüpft ist.

$$\chi_m = \frac{2 \cdot l \Delta m \cdot g}{m \cdot H^2_{max}} \qquad (A\ 10)$$

Diese Gouy'sche Zylindermethode eignet sich für alle dia- und paramagnetischen Stoffe in allen drei Aggregatzuständen.

2. Beschreibung der Apparatur

Es sei bei der Beschreibung der Apparatur vorweggenommen, daß wegen der Möglichkeit, Messungen auch bis hinab zur Temperatur des siedenden Stickstoffes vornehmen zu können, die ganze Meßanordnung in einem evakuierbaren Raum untergebracht werden muß.

Die Anlage der magnetischen Waage ist in Abbildung 11 skizziert. Der nach außen abgeschlossene Raum, in dem sich Probe und Meßteil befinden, besteht aus dem Stahlkessel K, dem daran durch einen Flansch angeschlossenen Messingrohr M und dem Glasrohr G, das unmittelbar zwischen die Polschuhe reicht. Das ganze war durch einen Tombak-Schlauch mit einer Ölpumpe und einem Quecksilbermanometer verbunden. Als Gasfüllung während der Messung wurde Helium verwendet, da ein Medium für den Wärmeaustausch die Temperatureinstellung beschleunigt und die Waage Luftdämpfung besaß. Die zur Bestimmung der Gewichtsveränderungen verwendete Waage war eine Mettler-Analysenwaage H 16 und wurde in dem Stahlkessel untergebracht. Die Bedienung geschah durch vakuumdichte Durchführungen D und die Gewichtsablesung erfolgte durch ein Plexiglasfenster F im Deckel des Kessels. An die Waagschale war ein dünner Perlonfaden angebracht, (Fa), der bis zum Magneten reichte, und an dem die Probe befestigt werden konnte. Das Messingrohr M besaß eine vakuumdicht verschraubbare Öffnung EF, durch die die Probeneinführung möglich war. Deren Lage zwischen den Polschuhen konnte über einen Spiegel S durch ein Fernrohr PR mit Fadenkreuz genau beobachtet werden.

Der verwendete Magnet und die elektronisch stabilisierte Stromversorgung war bereits von VOITLÄNDER und SCHIMITSCHEK (51) gebaut und auch ausführlich beschrieben worden. Besonders zu erwähnen ist, daß dieses Gerät für EPR-Messungen erstellt und somit die Magnetfeldstabilisierung für die hier vorgenommenen Messungen vollkommen ausreichend war. Die Polschuhe hatten die

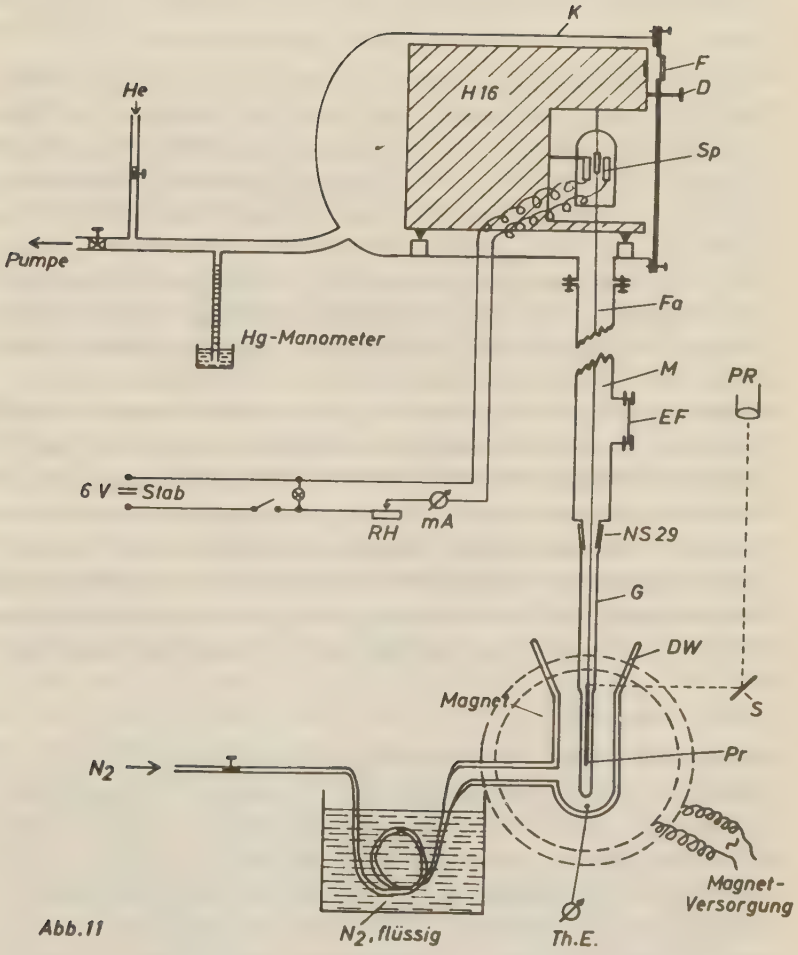

K
F
D
H 16
He
Sp
Pumpe
Fa
Hg-Manometer
M
PR
EF
6 V = Stab
RH
mA
NS 29
G
DW
Magnet
S
Pr
N_2
Magnet-
Versorgung
N_2, flüssig
Th.E.

Abb. 11

Form eines abgestumpften Kegels, um die notwendige Inhomogenität zu erzeugen. Der Polabstand betrug 20 mm.

Die Kühlung der zu untersuchenden Proben geschah auf zwei verschiedene Arten. Bei der Messung dia- und paramagnetischer Stoffe, das heißt also bei langen Probenröhrchen wurde ein konisch geformter Dewar zwischen die Polschuhe gebracht und mit einem Kältebad, zum Beispiel flüssigem Stickstoff, gefüllt. Der Flüssigkeitsspiegel sollte mindestens noch 5 cm über die obere Kante der Probe reichen, damit die sichere Gewähr gegeben war, daß die Substanz durch das Medium des Füllgases Helium auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Mit dieser Arbeitsweise ließen sich jedoch nur bestimmte Temperaturen erhalten. Demgegenüber wurde bei der Messung der ferrimagnetischen Materialien, kleinen Kugeln vom Durchmesser 1 mm, die Temperatureinstellung durch einen temperierbaren Stickstoffstrom erzeugt. Dazu strömte einfacher Bombenstickstoff über ein Reduzierventil und einen Präzisionsdruckminderer durch eine Silberspirale, die in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff oder mit Chloroform und Trockeneis stand. Mit dem so abgekühlten Stickstoffstrom wurde das Schutzrohr G angeblasen. Durch eine Änderung der Durchströmgeschwindigkeit mit Hilfe des Druckminderers konnten alle Temperaturen zwischen $-190\,^{\circ}C$ und Zimmertemperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 1\,^{\circ}C$ eingestellt werden. Gemessen wurde die Temperatur mit einem Kupfer-Konstantan-Thermo-Element ThE, das ganz in der Nähe der Probe angebracht war.

3. Meßvorgang

Für die Bestimmung der Suszeptibilitäten dia- und paramagnetischer Substanzen ist die Beziehung (A 10) zu verwenden. Danach müssen als gegebene Größen die Masse m der Substanz, die Größe des Magnetfeldes zwischen den Polschuhen H_{max}, die Länge l der Probe und die scheinbare Gewichtsänderung Δm nach Anlagen des Magnetfeldes bekannt sein. Mit dem Stoff unbekannter Suszeptibilität - Pulver oder Flüssigkeit - wird ein Glasröhrchen halb gefüllt (9 cm), und dieses dann so zwischen die Pohlschuhe gebracht, daß sich der obere Rand der Substanz in der Mitte zwischen den Polschuhen, dem Ort maximaler Feldstärke, befindet. Die Justierung geschieht mit

Hilfe des Fernrohres. Wegen des symmetrischen Verlaufs des Magnetfeldes kompensiert sich ein etwa vorhandener Eigenmagnetismus des Glasmaterials, da es je zur Hälfte ober- beziehungsweise unterhalb des Punktes mit H_{max} zu liegen kommt. Durch diese Vereinfachung erübrigt sich eine Korrektur, und die wirksame Kraft ist dann nur auf die zu untersuchende Substanz zu beziehen.

Die Eichung, das heißt die Bestimmung der Feldstärke H_{max}, kann wegen der Inhomogenität des Feldes nicht mit Hilfe der exakten Methode der Protonenresonanzbestimmung vorgenommen werden, sondern es müssen dazu Substanzen verwendet werden, deren Suszeptibilitätswerte bereits genau bekannt sind. Dafür eignen sich in besonderem Maße Kupfersulfat, Mohr'sches Salz und reinstes Wasser. Die hier beschriebene Anlage wurde sowohl mit Kupfersulfat als auch mit Mohr'schem Salz geeicht. Die Überprüfung mit anderen Stoffen bekannter Suszeptibilität ergab einen maximalen Fehler von $\pm$ 1 %.

Die Vermessung der Ferromagnetika geschieht auf Grund der Gleichung (A 6). Die für deren Gültigkeit notwendigen Bedingungen der Kleinheit der Probe und der Konstanz des Ausdrucks H·grad H bedarf besonderer Vorkehrungen. Die erste Voraussetzung konnte ohne Schwierigkeiten durch die Verwendung kleiner Substanzkugeln mit einem Durchmesser von ca. 1 mm erfüllt werden. Um jedoch auch bei gegebenem Feld einen konstanten Feldgradienten für den Bereich zu erhalten, in dem sich die Probe während der Messung aufhält, mußte ein besonderer Weg beschritten werden. Die Schwierigkeit war, daß bei der verwandten halbautomatischen Waage die Anzeige der Bruchteile von 100 mg optisch durch Auslenkung des Waagebalkens geschah. Infolgedessen war eine Ortsveränderung der Probe von 1 - 2 mm im magnetischen Feld während der Messung unvermeidlich. Deshalb mußte die Meßanordnung verändert werden. An die Waagschale wurde ein kleiner Weicheisenstab gehängt, der so in eine Spule eintauchte, daß bei Erregung eines schwachen Magnetfeldes eine der an der Probe wirksamen Kraft entgegengesetzte entstand. Durch eine geeignete Dimensionierung der Spule und die Vorschaltung eines Helipot-Widerstandes in den Stromkreis (Abb. 11) war es möglich, Kräfte aller Werte zwischen 0 und 100 mg kontinuierlich

einzustellen. Damit konnte durch Änderung der Gewichtsauflage in der Waage (Gewichte über 100 mg) und die Veränderung des Stromes, der durch die Spule der Kompensationseinrichtung floß, sowohl die an der Probe angreifende Kraft kompensiert als auch hierdurch der festgelegte Ort der Probe beibehalten werden. Um die notwendige Genauigkeit zwischen dem Strom und der Kraftwirkung in der Größenordnung von einem halben Milligramm zu gewährleisten, wurde zur Regulierung des Helipo-Widerstandes ein Duo-dial-Knopf und zur Ablesung des Stromes ein empfindliches Milliampèremeter verwendet. Zur Bestimmung des Faktors H·grad H wurde eine Probe reinsten Nickels*) benutzt. Die Daten über dessen spezifische Magnetisierung wurden der Arbeit von WEISS und FORRER (52) entnommen.

4. Beispiel für die Bestimmung der spezifischen Magnetisierung

Anhand der Meßergebnisse des Ferrits $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Fe_2O_4$ soll kurz die Bestimmung der spezifischen Magnetisierung für eine Temperatur gezeigt werden.

Nach der Gleichung (A 6)

$$\sigma = \frac{\Delta m \cdot g}{m \cdot \text{grad } H}$$

sind folgende Daten erforderlich.

m: das Gewicht der zur Messung verwandten Probe (Kugel). Es betrug für den zitierten Ferrit 4,890 mg.

Δm: Der scheinbare Gewichtsverlust im Magnetfeld. In diesem Fall ergab er sich bei einer Probentemperatur von 100°K zu 243,5 mg (Mittel aus drei Messungen).

g: Die Fallbeschleunigung 981 $cmsec^{-2}$.

grad H: Die Größe des Differentialquotienten $\frac{dH}{dx}$ wurde durch Eichung der Meßanordnung mit reinem Nickel bei konstantem Magnetstrom bestimmt. Da die spezifische Magnetisierung des Nickels von WEISS und FORRER (52)

---

*) Carbonyl-Nickel: 99,87 % Ni, 0,10 % C, 0,03 % Fe

genau bestimmt wurde, kann Gleichung (A 6) umgeformt und grad H danach bestimmt werden. Bei der bereits beschriebenen magnetischen Waage war bei einem Feld von etwa 5500 G grad H = 434,5 G/cm.

Aus diesen Versuchsergebnissen kann σ berechnet werden.

Bei 100°K ist $\sigma = \frac{243{,}5 \cdot 981}{4{,}890 \cdot 434{,}5} = 112{,}4$ Gauß cm^3/g

5. Fehlerbetrachtung

Überlegungen, wie groß die Ungenauigkeit bei den durchgeführten Messungen analog dem vorhergehenden Beispiel ist, erfordern eine Fehlerbetrachtung.

Es soll der relative Größtfehler untersucht werden, denn obwohl die Berechnung eines mittleren Fehlers korrekter wäre, dürfte der Größtfehler einen Ausgleich dafür liefern, daß nicht erfaßbare Ungenauigkeiten sich unter Umständen auf das Ergebnis auswirken.

Der relative Größtfehler errechnet sich nach Gleichung (A 6) zu

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta(\Delta m)}{(\Delta m)} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta \text{grad H}}{\text{grad H}}$$

Das zweite Glied der Gleichung bezieht sich auf den Fehler bei der Wägung der Probe. Da dies bei einem durchschnittlichen Gesamtgewicht von 5 mg mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 γ geschah, kann dieser Beitrag zum Gesamtfehler vernachlässigt werden.

Bei den beiden anderen Gliedern kommt der Fehler aus der Ungenauigkeit der Wägung beim eigentlichen Meßvorgang. Hierbei war wegen der Kompensationsanordnung nur eine Übereinstimmung von $\pm$ 1 mg zu erzielen.

Aus diesem Grunde ist der Betrag von grad H mit einem Fehler von 0,4 % behaftet.

$$\frac{\Delta \text{grad H}}{\text{grad H}} \approx \frac{\Delta(\Delta m)}{(\Delta m)} + \frac{\Delta \sigma_{Ni}}{Ni} \approx \frac{1}{500} + \frac{0{,}1}{60} \approx 0{,}004$$

Für die gemessenen Werte der spezifischen Magnetisierung folgt damit ein Fehler von $\pm$ 1 % bis zu etwa $\pm$ 1,5 % bei den letzten

zinkreichen Ferriten.

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx \frac{\Delta(\Delta m)}{(\Delta m)} + \frac{\Delta \text{grad } H}{\text{grad } H} \approx \frac{1}{200} + 0{,}004 \approx 0{,}01$$

Dieser Fehler, der nach den vorhergehenden Überlegungen den Messungen anhaften soll, kann durch das Experiment als bestätigt angesehen werden. Wiederholungsmessungen streuten stets in der genannten Größenordnung.

V. Magnetische Messungen

Die Bestimmung der spezifischen Magnetisierung wurde mit der in Kapitel IV kurz beschriebenen Meßvorrichtung nach der Beziehung (A 6) durchgeführt. (Siehe IV. 4. Beispiel.) Verwendung fanden kleine Ferritkugeln mit einem Durchmesser von ca. 1 mm, die nach einem Verfahren von BOND (43) hergestellt wurden.

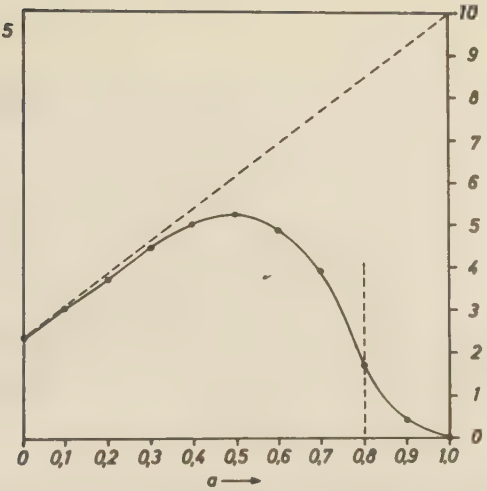
In den Abbildungen 6 bis 10 sind die gemessenen spezifischen Magnetisierungen der einzelnen Ferrite der Nickel-Zink-Mischreihe als Funktion der absoluten Temperatur wiedergegeben. Zur Berechnung des Sättigungsmomentes n_B pro Mol bei $0^\circ K$ ausgedrückt in Bohr'schen Magnetonen kann nach GORTER (44) folgende Beziehung verwendet werden:

$$n_B = \frac{\sigma_o \cdot M_G}{N_L \cdot \mu_B} = \frac{\sigma_o \cdot M_G}{5585} \qquad (29)$$

M_G bezeichnet das Molekulargewicht des Ferrits, N_L die Lohschmidt'sche Zahl und μ_B das Bohr'sche Magneton; σ_o ist der Wert der spezifischen Magnetisierung, der durch Extrapolation der Meßwerte zum absoluten Nullpunkt erhalten wird.

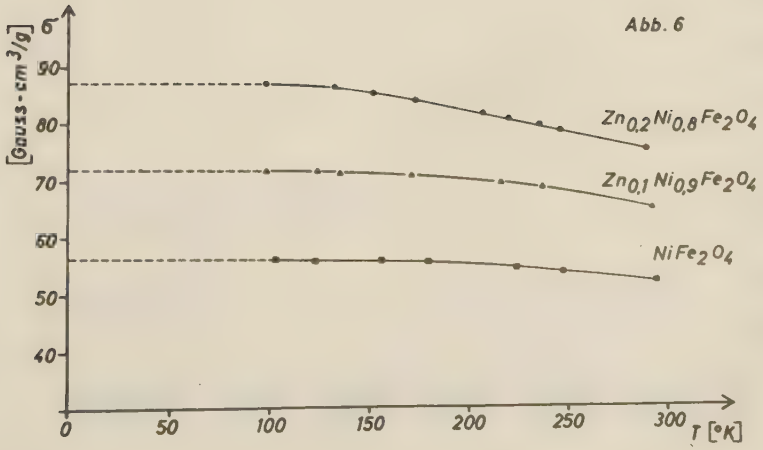
In Abbildung 5 sind die erhaltenen n_B-Werte über der Zusammensetzung aufgetragen.

Abb. 5



$Zn_a Ni_{1-a} Fe_2O_4$

Abb. 6



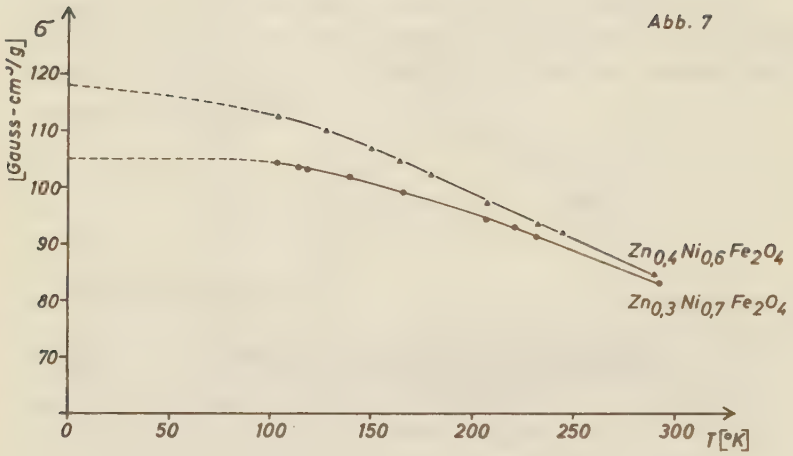


Abb. 7
σ
[Gauss-cm³/g]
120
110
100
90
80
70
0
50
100
150
200
250
300
T[°K]
Zn0,4 Ni0,6 Fe2O4
Zn0,3 Ni0,7 Fe2O4

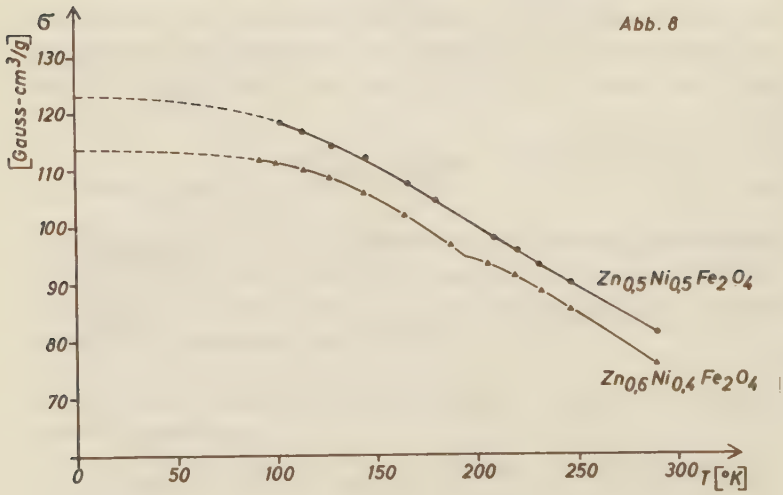


Abb. 8
σ
[Gauss-cm³/g]
130
120
110
100
90
80
70
0
50
100
150
200
250
300
T[°K]
Zn0,5 Ni0,5 Fe2O4
Zn0,6 Ni0,4 Fe2O4

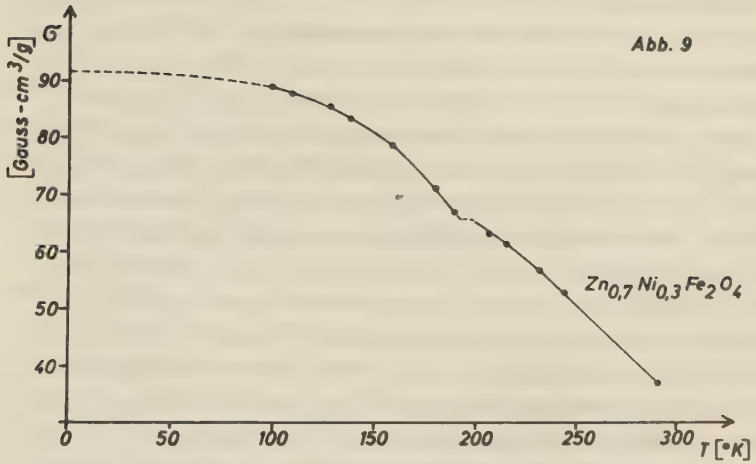


Abb. 9
σ
[Gauss-cm³/g]
90
80
70
60
50
40
0
50
100
150
200
250
300
T [°K]
Zn0,7 Ni0,3 Fe2 O4

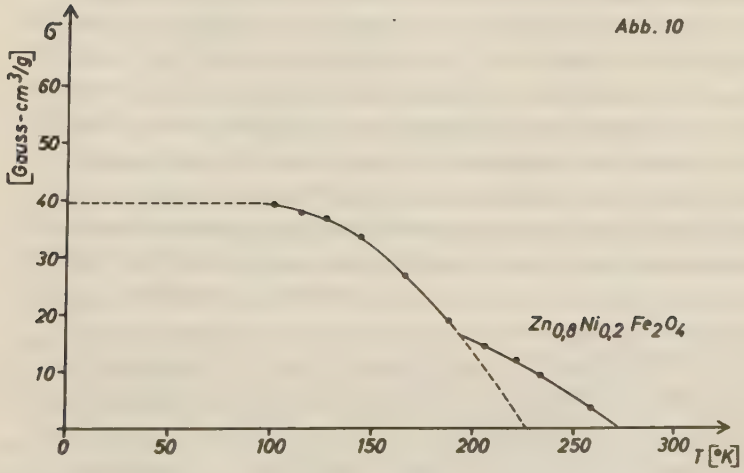


Abb. 10
σ
[Gauss-cm³/g]
60
50
40
30
20
10
0
50
100
150
200
250
300
T [°K]
Zn0,8 Ni0,2 Fe2 O4

D. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

I. Allgemeine Gesichtspunkte

Die Mischungsreihe zwischen Nickel- und Zinkferrit weist einige besondere Merkmale auf. Die Kationenverteilung der reinen Komponenten ist im Falle des Nickelferrits ($Fe\ [NiFe]O_4$) die eines inversen, und im Falle des Zinkferrits ($Zn\ [Fe_2]O_4$) die eines normalen Spinells. Bei der Substitution des Nickels durch Zink besetzt das Zinkion die tetraedrischen Plätze und drängt damit das Fe^{3+}-Ion auf die im oktaedrischen Teilgitter freiwerdenden Stellen. Damit nimmt die Möglichkeit der negativen A-B-Wechselwirkung in dem Maße ab, wie der Anteil an unmagnetischen Zinkionen auf A-Plätzen ansteigt. Nach NEEL (2) ist bekanntlich gerade die negative A-B-Austauschwechselwirkung in erster Linie für den Ferrimagnetismus verantwortlich. In Übereinstimmung damit ist bei Zimmertemperatur der Nickelferrit ferrimagnetisch und der Zinkferrit paramagnetisch. Trotz der Abnahme der Zahl der Kopplungen zwischen den Ionen der beiden Teilgitter steigt, vom Nickel ausgehend, das magnetische Gesamtmoment bis zu einem Maximum beim Verhältnis Ni:Zn=1:1. Dies rührt daher, daß mit steigendem Zinkgehalt das Moment des B-Teilgitters sich vergrößert und das des A-Teilgitters geringer wird. Die Klärung im Sinne der Néel'schen Theorie, das heißt der einfachen Subtraktion des magnetischen Moments des A-Teilgitters von dem des B-Teilgitters ist einfach durchzuführen vom reinen Nickelferrit bis zu einem Ni-Zn-Verhältnis von 6:4. Die gemessenen Werte, ebenso wie die bereits von GUILLAUD (53) und GORTER (14) angegebenen, liegen in sehr guter Näherung auf einer Geraden (siehe Abb. 5). Diese Gerade stellt den Verlauf des Sättigungsmomentes über der Zusammensetzung dar, wie er sich ergeben würde, wenn die Ausrichtung der Spins im B-Teilgitter untereinander parallel, aber antiparallel zu denen des A-Teilgitters sich einstellen würden, und unter den weiteren Voraussetzungen, daß alle magnetischen Ionen am Ferrimagnetismus teilnehmen, und daß die Zinkionen nur A-Plätze und die Nickelionen nur B-Plätze belegen. Daraus, daß die experimentellen Werte gut den theoretischen entsprechen, kann ohne weiteres gefolgert werden, daß die Kationenverteilung

die oben gestellten Bedingungen erfüllt.

Bei einer weiteren Vermehrung des Zinks im Ferrit bis zu einem Ni-Zn-Verhältnis von 1:1 bleibt zwar die vorhandene Tendenz erhalten, wenn auch die Abweichung von der hypothetischen Geraden beachtlich ist. Danach aber kehrt sich auch die Tendenz um. GORTER (14) versuchte, dieses Verhalten unter anderem mit einer Wanderung des Zinks auf Oktaederplätze zu erklären. Wenn auch diese Möglichkeit, das Problem zu lösen, nahelag, so ist dagegen doch zweierlei einzuwenden. Erstens ist experimentell durch Neutronenbeugungsaufnahmen von HASTINGS und CORLISS (22) erwiesen, daß der Zinkferrit ein normaler Spinell ist, das heißt alles Zink auf Tetraederplätzen angeordnet ist. Mithin besteht eine Diskrepanz zwischen dem von Gorter vorgeschlagenen Weg der stetigen Zunahme von Zink auf B-Plätzen und der erwiesenen Ionenverteilung im Kristall des Zinkferrits. Zum zweiten hat inzwischen MILLER (54) mit Hilfe energetischer Betrachtungen die Bevorzugung einzelner Ionen für gewisse Kristallplätze bestimmt. Unter Berücksichtigung der Coulombenergie, der Energie für eine Ordnung kurzer Reichweite und der Kristallfeldstabilisierungsenergie, kommt Miller zu dem Ergebnis, daß die Bevorzugungsenergie für B-Plätze beim Zn^{2+} -31,6 kcal/gAtom beträgt. Um ein g-Atom Zn^{2+} von A-Plätzen auf B-Plätze zu bringen, sind also 31,6 kcal aufzuwenden. Zum Vergleich sei die des Nickels (Ni^{2+}) mit +9,0 kcal/gAtom und des Chroms (Cr^{3+}) mit +16,6 kcal/gAtom angeführt. Aus diesen Untersuchungen ist der Schluß zu ziehen, daß bei einem Herstellungsverfahren, bei dem sich etwa ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann, der ganze oder zumindest doch der allergrößte Teil des Zinks auf Tetraederplätzen anzutreffen ist. Damit dürfte der Deutungsversuch, wie ihn GORTER (14) vorschlug, sicherlich nicht den Tatsachen entsprechen.

Auf Grund theoretischer Betrachtungen ist seit der Anwendung der Weiß'schen Molekularfeldtheorie auf den Ferrimagnetismus bekannt, daß es neben der negativen A-B-Wechselwirkung auch eine solche negative zwischen den Ionen des B-Teilgitters und denen des A-Teilgitters geben muß (siehe Kapitel III). YAFET und KITTEL (16) unternahmen als erste den Versuch, die zu der A-B-Wechselwirkung

in Konkurrenz tretende B-B-Wechselwirkung zu berücksichtigen. LOTGERING (20) entwickelte dann auch eine Anwendungsmöglichkeit für die Behandlung der Chromite, die wegen ihres anomalen magnetischen Verhaltens stets Interesse erweckten. Eine Klärung über die Anordnung der Spins in den Chromiten scheint sich erst in diesen Tagen (siehe S. 26) angebahnt zu haben.

Zur Auslegung der magnetischen Eigenschaften der hier behandelten Nickel-Zink-Mischferrite glaubten auch NEEL und BROCHET (15) eine B-B-Wechselwirkung heranziehen zu müssen. Dabei sollte mit steigender Abnahme des A-B-Austausches die negative B-B-Wechselwirkung an Gewicht gewinnen, womit eine Verringerung des Momentes des B-Teilgitters verbunden wäre. Auf diese Weise ließe sich die Abnahme des Gesamtmomentes erklären, wenn damit die parallele Ausrichtung der Spins auf den Oktaederplätzen in eine antiparallele überginge. Mit LOTGERING (20) gesprochen, würden aus diesem Grunde in der Anordnung des Spins auf B-Plätzen Winkel auftreten. Dieser Methode, Klarheit im Verständnis der Kationenverteilung und der Kopplung der magnetischen Momente im Rahmen der Gegebenheiten des Ferrimagnetismus zu erhalten, konnte eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden. Es wäre infolgedessen möglich gewesen, die tatsächlich von HASTINGS und CORLISS (22) beim Zinkferrit gefundene antiferromagnetische Ordnung der Fe^{3+}-Ionen auf B-Plätzen unterhalb $9{,}5^{\circ}K$ nahtlos durch langsames Aufrichten der Spins aus der antiparallelen Lage - gewinkelte Anordnung nach Lotgering - mit der parallelen Orientierung der Spins im inversen Nickelferrit in Verbindung zu setzen.

Zunächst scheint dieser Gedankengang zur Klärung des Problems verfolgenswert zu sein. Eine Betrachtung über die Möglichkeit eines superexchange-Mechanismus zwischen den Ionen in oktaedrischer Umgebung zeigt aber bereits die ersten Schwierigkeiten. Die Koordination der B-Ionen zu ihren nächsten Nachbarn über ein Sauerstoffion als Mittler ist für eine Überlappung der orbitals äußerst ungünstig, da der Winkel etwa 90° beträgt. Wird dagegen im Kristallaufbau eine B - O - B - Gruppierung mit günstigerem Winkel gesucht, so handelt es sich notgedrungen nicht mehr um die nächsten Nachbarn,und die B-O-Abstände werden hier ziemlich

groß. Infolgedessen ist eine B-B-Wechselwirkung äußerst schwach. Dieser rein spekulative Tatbestand wird gestützt durch den bereits erwähnten Übergang vom Paramagnetismus in die antiferromagnetische Ordnung beim Zinkferrit bei 9,5°K, der außer durch Neutronenbeugungsversuche auch noch bei Wärmekapazitätsmessungen von WESTRUM und GRIMES (55) in Erscheinung trat. Daneben konnten die beiden Autoren (16) auch für nickelsubstituierte Zinkferrite (bis zu 30 % Ni) bei etwa 10°K ein mit steigendem Nickelgehalt rasch abnehmendes Maximum finden, das auf eine beginnende B-B-Wechselwirkung hinweist. Mithin kann zwar ein Austauschmechanismus zwischen magnetischen Ionen auf B-Plätzen als gesichert gelten, doch ist die Stärke dieser "Bindung" so gering, daß sie bei einer Temperatur von 10° bis 20°K bereits als gegenstandslos betrachtet werden muß.

Die vorhergehenden Ausführungen haben somit gezeigt, daß in dem Temperaturbereich herunter bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs keine B-B-Austauschwechselwirkung zu berücksichtigen ist. Weiter kann bei dem von uns angewendeten Herstellungsverfahren nicht erwartet werden, daß größere Mengen Zinkionen sich auf B-Plätzen befinden. Deshalb läßt sich unbeschadet einer eventuellen Lösungsmöglichkeit nur feststellen, daß die Anzahl der A-B-Wechselwirkungen mit steigendem Zinkgehalt bei den hier zu untersuchenden Nickel-Zink-Mischferriten stark abnimmt.

II. Deutung mit Hilfe des Ansatzes nach Gilleo

Auf der Néel'schen Feststellung (15) basierend, daß nur solche magnetischen Ionen am Ferrimagnetismus teilnehmen, die mindestens mit zwei in anderer Koordination in Beziehung treten, hat dann GILLEO (31) zusammen mit den von ihm gemachten Untersuchungen über die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Anzahl der Verkettungen pro magnetisches Ion der Formeleinheit die Beziehungen (21) bis (28) aufgestellt. Darin werden mit Hilfe der Kenntnis über die Koordinationsverhältnisse der einzelnen Ionen durch eine formalstatistische Betrachtung Gleichungen für das magnetische Gesamtmoment (23) und die Curie-Temperatur (26) aufgestellt. Die Anwendung auf eine Vielzehl von Granaten zeigt

beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Obwohl GILLEO (31) grundsätzlich auch die Auswertung für substituierte Ferrite behandelt, gibt er nur eine grobe qualitative Bestätigung.

Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir deshalb die bis jetzt auf der zinkreichen Seite noch lückenhafte Mischungsreihe zwischen Nickel- und Zinkferrit hergestellt und die Sättigungsmomente gemessen (Abb. 6 bis 10). Diese stimmen im Bereich von a = 0 bis a = 0,5 (Tab. 1) gut mit den von GORTER (14) und GUILLAUD (53) ermittelten überein. Im Gegensatz dazu weichen die magnetischen Momente der wenigen und dazu noch von verschiedenen Autoren bisher hergestellten zinkreicheren Ferrite ziemlich von unseren Werten ab. Da wir aber besonderen Wert auf eine einheitliche Herstellung der Proben gelegt haben, um eine systematische Behandlung einer einzigen Reihe durchführen zu können, kann ohne jede Einschränkung über diesen Unterschied hinweggegangen werden. Außerdem kommt hinzu, daß unter denselben Bedingungen WESTRUM und GRIMES (55) die stöchiometrischen Zinkferritproben für die Untersuchungen herstellten, die zur Auffindung des Néel-Punktes geführt haben.

Bei der Berechnung der magnetischen Momente nach Gleichung (23) gingen wir davon aus, daß alle Zinkionen im Spinellgitter Tetraederplätze besetzen. Mithin ist der Bruchteil a des Zinks pro Formeleinheit gleich k_t und damit $k_o = 0$. Die daraufhin nach (23) erhaltenen Werte stimmen für die meisten Zusammensetzungen überraschend gut mit den experimentellen Daten überein (Tab. 1). Kleinere Unterschiede bei den Proben mit a = 0,2 und a = 0,7 können beseitigt werden - Tab. 1, Spalte 4 - mit der Annahme, daß ein verschwindend geringer Bruchteil Zinkionen in das Oktaederteilgitter gewandert ist. Dazu reichten aus, daß im ersten Fall 1 % und im zweiten 0,5 % der B-Plätze von Zn^{2+} besetzt sind. Wenn auch die Diskrepanz zwischen den experimentellen und den unter der Bedingung $k_o = 0$ errechneten Momente minimal ist, vor allem wenn berücksichtigt wird, daß die Berechnungsmethode auf statistischer Grundlage ruht, so ist trotzdem nicht zu bestreiten, daß ein geringfügiger Anteil Zinkionen im B-Teilgitter sich aufhalten kann.

a	k_t	n_B ber. Gl. we	n_B exp.	n/N
0	0	2,30	2,37	8,0
0,1	0,1	3,07	3,03	7,45
0,2	0,2	3,83	3,69	6,85
0,3	0,3	4,52	4,44	6,26
0,4	0,4	5,04	5,01	5,48
0,5	0,5	5,20	5,23	4,70
0,6	0,6	4,84	4,84	3,82
0,7	0,7	3,83	3,94	2,87
0,8	0,8	2,26	1,70	1,85
0,9	0,9	0,61	0,36	0,83
1,0	1,0	0,0	0,02	0,0

Tab. 1 $Zn_aNi_{1-a}Fe_2O_4$

III. Abweichungen und deren Klärung

Überraschend ist jedoch die Verschiedenheit zwischen den berechneten und den experimentellen Daten bei der Zusammensetzung mit a = 0,8 und auch mit a = 0,9. Hier liegen die berechneten Werte zu hoch. Ein Ansatz mit einer größeren Menge Zink auf B-Plätzen zeitigt aber eine noch größere Differenz; der Fehler muß also grundsätzlicher Natur sein. Zu einer Aufklärung des Phänomens konnten wir kommen, als wir den Ausdruck $n_{(k_t,k_o)}/N_{(k_t,k_o)}$ näher untersuchten. In dieser Beziehung ist die Anzahl der ferrimagnetischen Verkettungen pro aktives, das heißt am Ferrimagnetismus teilnehmendes Ion in Bezug auf die Formeleinheit ausgedrückt. Die in Spalte 5 der Tabelle 1 angegebenen Werte wurden nach den Gleichungen (27) und (28) berechnet. In einem reinen Ferrit, der nur aus magnetischen Ionen zusammengesetzt ist, ergibt die Anzahl der Bindungen pro Formeleinheit n/N = 8. Aus dem Umstand, daß jedes B-Ion mit sechs A-Ionen und jedes A-Ion mit zwölf B-Ionen koordiniert ist, folgen 24 mögliche Verkettungen, die dividiert durch die drei Ionen pro Formeleinheit n/N = 8 geben. Mit der Abnahme der A-B-Wechselwirkungen mit steigender Substitution der

magnetischen Ionen durch unmagnetische sinkt auch der Wert für n/N. Er erreicht für $k_t = 0{,}7$ die Größe von 2,87 und für $k_t = 0{,}8$ den Betrag von 1,85. In diesem Ergebnis liegt aber der Schlüssel zur Klärung der Frage, warum von dem Ferrit mit a = 0,8 an keine Übereinstimmung zwischen n_B ber. und n_B exp. erreicht wird. Wie bereits mehrfach erwähnt, beziehen sich die Ansätze von GILLEO (31) auf die grundlegende Annahme, daß nur solche Ionen ferrimagnetisch angeordnet sind, die mindestens zwei magnetische Ionen anderer Koordination als nächste Nachbarn besitzen. Dies scheint im Falle bei a = 0,8 mit n/N = 1,85 nicht mehr zuzutreffen. Andererseits spricht aber der Augenschein bei den betreffenden Proben dagegen, daß es sich hier um keine Ferrimagnetika mehr handelt. Zu einer Lösung des Problems kommen wir, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß in der Formulierung (22) nur der Bruchteil an magnetischen Ionen unberücksichtigt bleibt, der im statistischen Mittel mehr als eine Verkettung ($m > 1$) besitzt. Diese Voraussetzung gilt aber nicht für den Fall, bei dem bei einer angenommenen statistischen Verteilung der Ionen im Gitter nur die magnetischen Ionen beachtet werden dürfen, die gerade noch zwei Austauschwechselwirkungen mit Ionen anderer Koordination aufweisen können. Damit verringert sich der Bruchteil der Ionen auf B-Plätzen, die für einen doppelten Austausch mit A-Ionen in Frage kommen.

Setzen wir die Formel (21) mit m = 2 an, dann erhalten wir für den Bruchteil der aktiven Ionen mit der Koordination n = 6

$$p_{(B)} = \binom{6}{2} k_t^4 (1 - k_t)^2$$

$$p_{(B)} = 15\, k_t^4 (1 - k_t)^2 \qquad (30)$$

Da jedoch auf den Tetraederplätzen ebenfalls eine gewisse Mindestzahl magnetischer Ionen vorhanden sein muß, damit mindestens zwei Wechselwirkungen für ein und dasselbe B-Ion möglich sind, kann folgender Ansatz für n/N gemacht werden:

$$\frac{24\, p_{(B)} \cdot (1 - k_t)}{2\, p_{(B)} + (1 - k_t)} \geq 2 \qquad (31)$$

Den Wert zwei erhält die linke Seite der Gleichung für $k_t = 0{,}76$.

Damit soll nun das Moment für einen Nickel-Zink-Ferrit bestimmt werden.

$$n_B = 2\,\mu_{B^p(B)} - \mu_A\,(1 - k_t) \qquad (32)$$

Für $k_t = 0{,}76$, $\mu_B = \mu_A = 5$ folgt

$$n_B = 2{,}88 - 1{,}20 = 1{,}68$$

Aus dieser Betrachtung (Gleichung 31) kann geschlossen werden, daß wir mit $k_t = 0{,}76$ einen Grenzwert ermittelt haben, bei dem die Probe eben noch ferrimagnetisch ist. Die Übereinstimmung zwischen dem obigen Ergebnis ($n_B = 1{,}68$) und dem experimentellen Befund bei der Ferritprobe mit a = 0,8 (n_B exp. = 1,70) läßt darauf schließen, daß wir folgende Kationenverteilung haben:

$$Zn_{0,76}\ Fe_{0,24}\ \left[Ni_{0,20}\ Fe_{1,76}\ Zn_{0,04}\right]\ O_4$$

Damit dürfte mit einer Zusammensetzung von $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$ die Grenze erreicht sein, bei der noch von einer über die Probe gleichmäßig verteilten ferrimagnetischen Ordnung gesprochen werden kann. Unsere bisherigen Erfahrungen sprechen nicht dafür, daß zur Erreichung der Grenzbedingung - m = 2 und deswegen $k_t = 0{,}76$ - allzuviel Zink Oktaederplätze besetzt; dazu ist der Energieaufwand von 30 kcal/gAtom zu hoch.

Unter diesem Gesichtspunkt kann wohl auch das experimentell erhaltene magnetische Moment von 0,36 Bohr'schen Magnetonen bei dem Nickel-Zink-Ferrit mit 90 % Zink behandelt werden. Dieser Restmagnetismus rührt von geringen Abweichungen der statistischen Ordnung in der Verteilung der einzelnen Ionen im Gitter her. Bei einem Verhältnis von einem magnetischen Ion zu neun unmagnetischen im A-Teilgitter ist unter den Gesichtspunkten der Statistik die Wahrscheinlichkeit äußerst gering, daß ein B-Ion gleichzeitig mit zwei A-Ionen in Wechselwirkung treten kann. Der Einwand, daß dieser Restmagnetismus seine Ursache in einer größeren Menge Fe^{2+} haben könnte, kann auf zweifache Weise entkräftet werden. Einmal ergab die chemische Analyse keinen Hinweis auf nachweisbare Mengen (Gehalt an $Fe^{2+} < 0{,}02$ %),

zum anderen zeigt das gemessene magnetische Moment vom reinen Zinkferrit ($n_B$exp. = 0,02), daß in jeder Weise stöchiometrische Ferrite vorliegen.

IV. Diskontinuität der σ -T-Kurven

Beachtenswert erscheint uns das Auftreten von Knickstellen in den σ -T-Kurven der Nickel-Zink-Ferrite mit 70 % und 80 % Zink (Abb. 9 und 10) und die Andeutung einer solchen Diskontinuität bei dem Ferrit mit 60 % Zink (Abb. 8). Allgemein stellt dieses Phänomen die Überlagerung zweier verschiedener Vorgänge dar. Wird zum Beispiel beim Ferrit mit 80 % Zink (Abb. 10) von 0°K herkommend bis zum Werte σ = 0 extrapoliert, so ergibt sich ein Schnittpunkt mit der Abszisse bei etwa 225°K, rund 50° unterhalb des gemessenen bei 274°K. Diese Beobachtung erschien uns von Interesse. Währenddessen teilten BOOTH und CRANGLE (56) Untersuchungen mit, die die Annahme von zwei Curie-Temperaturen bei verschiedenen Ferriten mit Mischstruktur ab einer bestimmten Zusammensetzung nahelegten. Booth und Crangle vermuten, daß die verschiedenen Curie-Punkte mit verschiedenen Bereichen zusammenhängen, in denen jeweils eine ungleiche Menge Zinkionen B-Plätze im Kristallgitter innehaben. Sie stüzen diese Annahme für den Fall einer Kobalt-Zink-Mischreihe durch Feststellungen von WILLIAMS, HEIDENREICH und NESBITT (57), die bei diesen Ferriten für alle Zusammensetzungen über 23 % Zink durch Elektronenbeugungsaufnahmen die Gegenwart einer zweiten Phase fanden, die sich jedoch in keiner Weise kristallographisch von der Matrix unterschied. Zusammenfassend folgerten Booth und Crangle, daß wahrscheinlich alle gemischten Ferrite aus solchen zwei "Phasen" bestehen, die im Kristallaufbau identisch, in der Besetzung der Gitterplätze aber verschieden sind.

Diese Ansicht ist insofern zu bezweifeln, als wir bei der vorliegenden Arbeit feststellten, daß, übereinstimmend mit den Berechnungen von MILLER (54), ein größerer Prozentsatz Zinkionen bei schonend hergestellten Mischferriten nicht im Oktaedergitter anzutreffen ist. Der Grund für das Auftreten zweier Curie-Temperaturen muß infolgedessen anderer Natur sein. Wichtig ist, daß im Falle der Probe mit a = 0,8 (Abb. 10) der extrapolierte Curie-

Punkt von rund 225°K genau mit dem nach dem Gilleo'schen Ansatz - Gleichung (26) - errechneten übereinstimmt (Curie-Temperatur des reinen Nickelferrit $T_{C\ (0,0)}$ = 875°K). Damit muß die Curie-Temperatur von 274°K einen Punkt darstellen, bei dem eine stärkere Kopplung gelöst wird. An dieser Stelle soll auf GORTER (58) verwiesen werden, der fand, daß die Austauschenergie zwischen Nickelionen auf B-Plätzen und Eisenionen auf A-Plätzen größer ist als die nur zwischen Eisenionen. Dazu kommt der Befund von GILLEO und MITCHELL (59). Beide fanden, obwohl Fe^{3+} und Mn^{2+} isoelektronisch sind, für einen Spinell mit Mn_A^{2+}-O^{2-}-Mn_B^{2+}-Ketten eine Curie-Temperatur von nur 1/10 der für einen Spinell mit derselben Anzahl Fe_A^{3+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}-Ketten nachgewiesenen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich bei den von uns gefundenen höheren Curie-Punkten um solche handelt, bei denen Kopplungen zwischen Fe_A^{3+} und Ni_B^{2+} gelöst werden. Bei der Verteilung der Eisen- und Nickelionen auf B-Plätzen ist im Falle des reinen Nickelferrits jedes Fe_A^{3+} von gleichviel Eisen- und Nickelionen auf B-Plätzen umgeben. Eine von der Statistik abweichende Anordnung ist nicht möglich. Indessen sind bei dem Ferrit mit 80 % Zink die Fe_A^{3+} von Nickel- und Eisenionen im Verhältnis 1:9 umgeben. Hier kann also bei der geringsten vom Mittel abweichenden Verteilung der B-Ionen ein Eisenion auf einem A-Platz einmal im B-Teilgitter von mehr Eisenionen oder aber von mehr Nickelionen umgeben sein. Diese Annahme ändert nichts an dem nach außen wirksamen magnetischen Moment, fordert kein Vorhandensein von Zinkionen auf B-Plätzen und erklärt die Tatsache, daß auf Grund zweier verschieden starker Wechselwirkungen zwei Curie-Punkte vorhanden sind. Ergänzend mag erwähnt werden, daß damit für die von BOOTH und CRANGEL (56) auch bei einigen Manganferriten gefundenen zwei Curie-Punkte erklärbar sind, da - wie bereits vermerkt - die Verkettungen zwischen Mangan (II) um einiges schwächer sind als zwischen Eisen (III).

E. Zusammenfassung

Theoretische und experimentelle Ergebnisse der letzten Zeit ließen die Deutungsversuche am magnetischen Verhalten der Nickel-Zink-Ferrit-Mischreihe, die unter der Annahme großer Mengen Zink auf Oktaederplätzen beziehungsweise starker B-B-Wechselwirkungen gemacht worden waren, fraglich erscheinen. Unsere Arbeit stellt den Versuch dar, einen Beitrag zur Aufklärung der magnetischen Struktur dieser Reihe zu liefern.

Hierzu wurden die Nickel-Zink-Ferrite, ausgehend vom reinen Nickelferrit, mit einer jeweiligen Steigerung des Zinkgehaltes um 10 % bis zum reinen Zinkferrit unter Bedingungen hergestellt, die Stöchiometrie und bei der Kationenverteilung im Kristallgitter ein thermodynamisches Gleichgewicht ergaben.

Die zur Herstellung der Proben benötigte Ofenanlage wurde erstellt und mit einer besonderen Anordnung versehen, die ein kontinuierliches äußerst langsames Abkühlen nach der Sinterung gestattet.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Ferrite konnte mit Hilfe chemischer Analysen auf die Metallionen Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} und Fe^{2+} nachgewiesen werden.

Um die magnetischen Messungen ausführen zu können, war es notwendig, eine magnetische Waage aufzubauen. Um einen breiten Anwendungsbereich für dieses Gerät zu erhalten, kam nicht das für Ferromagnetika übliche Prinzip zur Ausführung, sondern der Typ der Gouy'schen Waage wurde durch eine magnetische Kraftkompensation erweitert. Somit besteht die Möglichkeit, ohne große Umbauten Dia-, Para- und Ferromagnetika zwischen etwa 200 °C und der Temperatur des siedenden Stickstoffs zu vermessen.

Als Grundlage für die Deutung der magnetischen Struktur der untersuchten Mischferrite wurde die Theorie nach Gilleo herangezogen, die auf rein statistischen Überlegungen basiert. Sie hatte in der Reihe der Granate mehrfach zu guten Ergebnissen geführt. Eine Anwendung durch GILLEO (31) auf Zinkmischferrite unter Verwendung der experimentellen Daten verschiedener Autoren

zeigte nur eine teilweise beziehungsweise für den zinkreicheren Teil überhaupt keine Übereinstimmung.

Im Gegensatz hierzu deckten sich unsere experimentellen Ergebnisse der Proben bis zu einem Zinkgehalt von 70 % in sehr befriedigender Weise mit der Theorie nach Gilleo. Nur beim Übergang vom Ferrimagnetismus zum Paramagnetismus ergaben sich Schwierigkeiten. Da Ferrimagnetismus aber nur auftritt, wenn ein magnetisches Ion mindestens zwei Wechselwirkungen mit solchen in anderer Koordination eingeht, konnte die Abweichung durch eine neue Beziehung gelöst werden, die ausdrückt, daß nur der Bruchteil magnetischer Ionen stark zinksubstituierter Ferrite zum Ferrimagnetismus beiträgt, der die genannte Bedingung als Grenzfall eben noch erfüllt. Es gibt also unter idealen Verhältnissen eine Grenzzusammensetzung, bei der gerade noch ein die gesamte Probe erfassender Ferrimagnetismus anzutreffen ist. Die Meßergebnisse bestätigen dies.

Nebenbei zeigten sich bei der Darstellung der σ-T-Kurven eigenartige Knickstellen. Dabei handelt es sich um eine Erscheinung, die sich durch das Auftreten zweier Curie-Temperaturen erklären läßt. Im Gegensatz zu anderen Autoren, die glaubten, diese Besonderheit auf das Vorhandensein zweier Ferritphasen mit jeweils verschiedener Kationenverteilung zurückführen zu müssen, deuten unsere Ergebnisse darauf hin, daß das Phänomen durch die unterschiedliche Stärke der Kopplung zwischen den verschiedenen magnetischen Ionen erklärt werden kann.

F. Literaturverzeichnis

1) J.L. Snoek, New Developments in Ferromagnetic Materials 1947 Amsterdam: Elsevier Publishing Co.

2) L. Néel, Ann. Phys., Paris, 3, 137 (1948)

3) W.H. Bragg, Nature 95, 561 (1915)

4) S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 8, 199 (1915)

5) T.F.W. Barth u. E. Posnjak, Z. Kristallogr. 82, 325 (1932)

6) E.J.W. Verwey, E. de Boer u. J.H. van Santen J. Chem. Phys. 16, 1091 (1948)

7) F.C. Romeijn, Phil. Res. Rep. 8, 104, 321 (1953)

8) J.B. Goodenough u. A.L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1955)

9) J.D. Dunitz u. L.E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids 3, 20, 318 (1957)

10) D.S. McClure, J. Phys. Chem. Solids 3, 311 (1957)

11) P. Weiß, J. Phys. Radium 4, 661 (1907)

12) L. Néel, Ann. Phys., Paris, 18, 5 (1932)

13) L.R. Maxwell u. S.J. Pickart, Phys. Rev. 92, 1120 (1953)

14) E.W. Gorter, Phil. Res. Rep. 9, 295, 321, 403 (1954)

15) L. Néel, CR Acad. Sci. Paris 230, 280, 375 (1950)

16) Y. Yafet u. C. Kittel, Phys. Rev. 87, 290 (1952)

17) H.A. Kramers, Physica 1, 182 (1934)

18) J.H. van Vleck, J. Phys. Radium 12, 262 (1951)

19) P.W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950)
86, 694 (1952)
115, 2 (1959)

20) F.K. Lotgering, Phil. Res. Rep. 11, 218 (1956)

21) E.F. Westrum u. D.M. Grimes, J. Phys. Chem. 61, 761 (1957)

22) J.M. Hastings u. L.M.Corliss, Phys. Rev. 102, 1460 (1956)

23) E. Prince, Acta Cryst. 10, 554 (1957)

24) J.S. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids 15, 54 (1960)

25) T.A. Kaplan, Phys. Rev. 116, 888 (1959)
119, 1460 (1960)

26) T.A. Kaplan, et al., J. Appl. Phys., Suppl. to 32, 13S (1961)

27) D.H. Lyons u. T.A. Kaplan, Phys. Rev. 120, 1580, (1960)

28) J.M. Luttinger u. L. Tisza, Phys. Rev. 70, 954 (1946)

29) D.H. Lyons et al., Phys. Rev. 126, 540 (1962)

30) J.M.Hastings u. L.M.Corliss, Phys. Rev. 126, 556 (1962)

31) M.A. Gilleo, J. Phys. Chem. Solids 13, 33 (1960)

32) W. Heisenberg, Z. Phys. 49, 619 (1928)

33) M.A. Gilleo, Phys. Rev. 109, 777 (1958)

34) S. Geller, J. Phys. Chem. Solids 16, 21 (1960)

35) S. Geller u. M.A. Gilleo, J. Phys. Chem. Solids 3, 30 (1957)

36) G. Economos, J. Am. Ceramic Soc. 34, 241, 292 (1955)
42, 628 (1959)

37) L.I. Rabkin, J. Am. Ceramic Soc., Ceramic Abstracts 81 (1959)

38) L.G. van Uitert, J. Chem. Phys. 23, 1883 (1955)

39) R. Parker u. H. Lord, Proc. Phys. Soc. 79, 383 (1962)

40) T. Okamura u. J. Simoizaka, Scien. Rep.Res. Inst.
Tohoku University A 2, 673 (1950)

41) C. Guillaud, J. Phys. Rad. 12, 239 (1951)

42) J. Kinnunen u. B. Wennerstrand, Chem.Anal. 42, 80 (1953)

43) W.L. Bond, Rev. Sci. Instr. 22, 344 (1951)

44) E.W. Gorter, Proc. IRE (1955) 1945

45) W. Klemm, Magnetochemie, Akad. Verlagsges. Leipzig 1936

46) P.W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publ.Inc.
New York 1943

47) W. Jellinghaus, Messungen an ferromagnetischen Stoffen,
Berlin 1952

48) G. Foex, J. Phys. Rad. 10, 10 (1929)

49) A. Knappwost, Z. Elektrochemie 47, 890 (1941)
56, 840 (1952)

50) L.G. Gouy, CR Acad. Sci. Paris 109,935 (1889)

51) J. Voitländer u. E. Schimitschek, Z. Elektrochemie 61, 94 (1957)
E. Schimitschek, Diss. München 1957

52) P. Weiß u. R. Forrer, Ann. Phys., Paris 5, 153 (1926)

53) C. Guillaud, J. Phys. Rad. 12, 239 (1951)

54) A. Miller, J. Appl. Phys. Suppl. to 30, 24 S (1959)

55) E.F. Westrum u. D.M.Grimes, J. Phys. Chem. Solids, 3, 44 (1957)

56) J.G. Booth u. J. Crangle, Proc. Phys. Soc. 79, 1271 (1962)

57) H.J. Williams, R.D. Heidenreich u. E.A. Nesbitt J. Appl. Phys. 27, 85 (1956)

58) E.W. Gorter, Advances in Physics, 6, 336 (1957)
Proc. IEE 104 B, Suppl. 5, 255 (1957)

59) M.A. Gilleo u. D.W.Mitchell, J. Phys. Chem. Solids 10, 182 (1959)

60) H. Protschka, Dissertation München 1961

Lebenslauf

Am 5. September 1936 wurde ich als Sohn des Dr. iur. Erich Sobotta und seiner Ehefrau Luise, geb. Vogt, in Ulm/Donau geboren.

Bis zum Sommer 1943 lebte ich in Berlin, wo ich die erste Klasse der Grundschule besuchte. Nach der Evakuierung nach Illertissen, der Heimat meiner Mutter, ging ich dort in die Volksschule und ab 1946 in die Oberrealschule. An ihr erhielt ich im Juli 1954 das Zeugnis der Reife.

Das Studium der Chemie begann ich im WS 54/55 an der Technischen Hochschule Karlsruhe und legte dort im Februar 1957 die Vordiplomprüfung ab. Vom WS 57/58 an setzte ich mein Studium an der Frankfurter Universität fort und bestand im Mai 1959 die Diplomprüfung. In der Zeit bis zum Juli 1960 fertigte ich meine Diplomarbeit auf organisch-präparativem Gebiet unter der Leitung von Herrn Professor Dr.Dr. H.J.Teuber an. Seit November 1960 bin ich bei Herrn Professor Dr.Dr. h.c. G.-M. Schwab und Herrn Dr. J. Voitländer mit der Anfertigung einer Dissertation beschäftigt.